



## **Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

Estudio electroquímico de inhibidores de la corrosión para  
el acero API 5L X52 inmerso en medio ácido bajo  
diferentes condiciones funcionales.

### **TESIS**

Que presenta:

Ing. Olivia Rosas Carballar

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

Directores:

Dra. Perla Morales Gil

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-A).

*Es preferible obtener una respuesta razonablemente  
aproximada pero rápida que le indique si el diseño funciona o no,  
que invertir más tiempo y obtener el mismo resultado  
sólo que con más decimales.*

*Robert L Norton*

## DEDICATORIAS

*Dedico con todo mi amor y cariño  
a mi amado esposo Ricardo, siendo  
la motivación en mi vida encaminada al éxito,  
fue el ingrediente perfecto para culminar esta tesis,  
y que siempre quiso lo mejor para mi porvenir, gracias  
mi amigo, esposo y amante; Ricardo.*

*A mis padres María y Evaristo por ser mi ejemplo,  
por su apoyo, comprensión, amor y darme  
los conocimientos y valores para la realización  
de cualquier meta que me proponga.*

*A mis hermanos Evaristo, Esther y Antonio  
que siempre estarán presentes, gracias  
por el cariño y amor de siempre.*

## AGRADECIMIENTOS

A la **UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA** unidad Azcapotzalco, por que durante toda mi vida ha marcado etapas muy especiales tanto académicas como personales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por brindarme la facilidad de culminar esta meta profesional y otorgarme la beca.

Al **Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé** por su asesoría y conocimientos aportados para la realización de esta tesis a lo largo de estos 2 años.

Al **Dra. Perla Morales Gil** por sus acertados consejos y respaldo para el desarrollo de mi tesis que sin su ayuda no hubiese podido culminar este proyecto.

Un agradecimiento singular al **Dr. Gerardo Vázquez Huerta** por sus adecuadas sugerencias que enriquecieron este trabajo y apoyarme en la solución a mis dudas durante la realización del proyecto. también a la **Dra. María Guadalupe Montes Yemha** , **Dr. Alberto Rubio Ponce** por su apoyo académico y al **M.C. Arturo Torres Saldaña** por el apoyo en equipos de laboratorio del IMP.

Al comité:

- **Dra. Perla Morales Gil**
- **Dr. Gerardo Vázquez Huerta.**
- **Dr. Guillermo Enrique Negrón Silva.**
- **Dr. Mario Alberto Romero Romo.**

Por el tiempo dedicado a la evaluación del trabajo, por sus observaciones y aportaciones.

## CONTENIDO

Resumen.....	7
1. Introducción.....	8
2. Justificación .....	11
3. Antecedentes y estado del arte .....	12
4. Objetivos .....	14
5. Hipótesis.....	15
6. Metodología.....	16
6.1 Pruebas electroquímicas.....	16
6.2 Desarrollo experimental.....	22
7. Resultados y discusión.....	25
7.1 Evaluación de la molécula 2CLFC6.....	25
7.2 Evaluación de la molécula 2MI.....	29
2MI concentración en el medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	30
2MI diferentes temperaturas en el medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
2MI flujo laminar con EDR en el medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	36
2MI flujo turbulento con ECR en el medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	39
2MI concentración en el medio HCl.....	42
2MI diferentes temperaturas en el medio HCl.....	45
2MI flujo laminar con EDR en el medio HCl.....	47
2MI flujo turbulento con ECR en el medio HCl.....	50

7.3 XPS en Fe metálico para la molécula 2MI.....	53
7.4 Micrografías SEM.....	58
8. Conclusión.....	65
Referencias.....	67
Apéndice.....	70
Anexo .....	75

## RESUMEN

Se evaluó la eficiencia de inhibición (IE) de la corrosión del acero API (American Petroleum Institute) 5L X52 inmerso en medio acuoso a 0.5M de HCl debida a la presencia de un nuevo inhibidor, como es el compuesto heterocíclico 2ClFC6 que contiene 2 átomos de cloro en el fenilo en posición C6, el cual mostró eficiencia, pero no la óptima para ser estudiada. También se evaluó la eficiencia de inhibición (IE) del inhibidor de la corrosión 2-Mercaptoimidazol (2MI) obteniendo una eficiencia de inhibición óptima en concentración de 100ppm, en el sistema API 5L X52 / 1M HCl y en el sistema API 5L X52 / 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alcanzando una IE del 80% y 91% respectivamente, los resultados mostraron que el tipo de adsorción del 2MI al acero API 5L X52 es por afinidad por el tipo de ajuste con la isoterma de Langmuir. El compuesto 2MI se estudió bajo diferentes temperaturas, que van desde la temperatura ambiente hasta los 60°C, así como el comportamiento del inhibidor frente a un flujo laminar, decreciendo la IE de hasta un 69.8% y 85.9% respectivamente. Posteriormente se estudió el comportamiento de flujo turbulento usando parámetros que van desde 100 Rpm hasta 1000 Rpm a su óptima temperatura y concentración, los resultados arrojaron una tendencia similar en el %IE tanto en 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1M HCl, obteniendo una óptima eficiencia del 95.1% y 85.1% de IE a 1000 Rpm. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fue utilizada para la evaluación de la IE. Como caracterización superficial se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) en el que se aprecian una gran diferencia en los sistemas del blanco y en presencia del inhibidor. Los resultados de la Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) muestran la molécula 2MI actuando como inhibidor de la corrosión de Fe metálico en medio ácido en formas tautoméricas, esto sugiere que el 2MI es adsorbido directamente en el Fe metálico.



## 1. INTRODUCCIÓN

Una característica fundamental de los países industrializados ha sido el uso de los materiales, un ejemplo de esto son los materiales metálicos, sin embargo, éstos tienden a deteriorarse, siendo una de las principales razones la corrosión, la cual provoca daños al medio ambiente, pérdidas humanas y económicas. “Las pérdidas económicas son altas y corresponden a varios puntos porcentuales del PIB (Producto Interno Bruto). En Estados Unidos, por ejemplo, su pérdida porcentual es del 3% al 4%” [1]. Si consideramos que en nuestro país en el año 2012 el PIB fue de 9 mil 530 billones de dólares (según datos del Fondo Monetario Internacional), las pérdidas serían de aproximadamente 381 billones de dólares.

Todas estas pérdidas se encuentran en el de transporte, infraestructura, producción, manufactura, agricultura, procesamiento de alimentos y electrónica.

En particular en las industrias químicas, metalúrgicas y en especial la petrolera tienen serios problemas con la corrosión de los materiales que utilizan. En este trabajo se estudió el acero API 5L X52 [2] que es utilizado para la construcción de ductos que transportan hidrocarburos. Los ductos de este tipo de acero utilizados en la industria petrolera están expuestos a diferentes medios corrosivos tanto en la superficie del ducto como en el interior del mismo. En este trabajo se estudió principalmente las condiciones internas de los ductos esto quiere decir la influencia del flujo que tiene frente a la corrosión.

La corrosión en los ductos de acero API 5L X52 es el deterioro superficial del metal, por ataque electroquímico del medio en que se desempeña. La evaluación del proceso corrosivo se lleva a cabo mediante la evaluación de la velocidad de la corrosión, la cual se determinó por los llamados métodos electroquímicos [3], en este trabajo se utilizó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

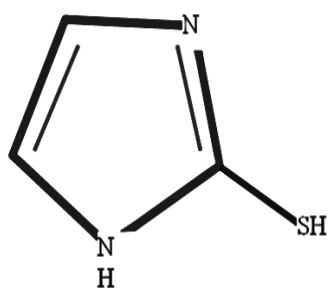
Existen diferentes formas de combatir la corrosión como son los recubrimientos, con protección catódica, protección anódica e inhibidores de la corrosión. En el trabajo presente se utilizaron moléculas orgánicas como inhibidores de la corrosión. Su efecto inhibitorio de la corrosión se deriva de la adsorción del compuesto sobre la superficie metálica. La película formada por adsorción de los inhibidores es, generalmente, de unas pocas capas moleculares.

La eficiencia no siempre depende de la longitud de la cadena por ejemplo las aminas primarias aumentan su poder de inhibidor con la longitud de la cadena, mientras que la eficacia de los mercaptanos disminuye con el tamaño de la molécula. Sin embargo, en general, es bastante buena su eficiencia de inhibición de la corrosión [4].

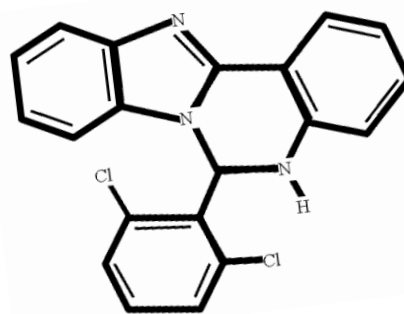
Los inhibidores orgánicos están divididos en tres grandes grupos: cíclicos, homocíclicos y heterocíclicos. Los compuestos heterocíclicos contienen en sus anillos además de carbono, uno o más átomos de nitrógeno oxígeno o azufre [5].

En este trabajo se estudió el compuesto heterocíclico: 2-Mercaptoimidazole (**2MI**) [6] compuesto comercial, evaluado bajo condiciones de temperatura y de transporte de flujo variante y el compuesto que contiene 2 átomos de cloro en el fenilo en C6 (2,6-diclorofenil) dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina, figura 1.0.

Para la síntesis del compuesto 2CIFC6, se utilizó un reactor de MO y se adiciono (o-aminofenil) bencimidazol 1 (0.125g, 0.6mmol) y 3.0 ml de DMF/H<sub>2</sub>O (1:1), en seguida 2,6-diclorobenzaldehído 2 (0.122g, 0.7 mmol) el reactor de MO se programa a 55 °C durante 15 minutos. La reacción es completa (cpd) se adiciona 30 ml de H<sub>2</sub>O y se basifica con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. El sólido se filtra y lava con agua fría, se seca y se obtiene un sólido crema con 94% de rendimiento y p.f. 218-219 °C Véase figura 1.1.

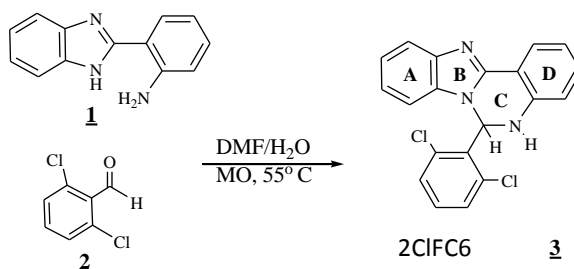


a)



b)

**Figura 1.0.** Estructura molecular de los inhibidores de la corrosión.: (a)2MI y (b) 2ClFC6 .



**Figura 1.1.** Ruta de síntesis para la preparación de 2ClFC6.

Se consideró de gran importancia el estudio del desempeño de los inhibidores de la corrosión, como lo es el inhibidor 2MI bajo ciertas condiciones funcionales como: diferentes concentraciones, diferentes temperaturas en el sistema y variaciones hidrodinámicas (flujo laminar y flujo turbulento), que son las condiciones en la que pocos estudios se han realizado, así como el inhibidor 2ClFC6, bajo diferentes concentraciones del inhibidor.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La corrosión en los materiales metálicos es una de las causas de pérdida económica en el mundo de la industria, como sabemos el acero es un pilar fundamental en la infraestructura del mundo gracias a sus propiedades mecánicas y su bajo costo, es por ello que se ha convertido en un material muy útil y de gran importancia. Un ejemplo de esto es la industria petrolera ya que la mayor parte de sus ductos para el transporte de crudo está basada en acero, por lo tanto, la corrosión es la causa de la rotura de ductos, dando como resultado pérdidas económicas, muertes y daños al medio ambiente irreparables.

En la actualidad se ha demostrado que los inhibidores orgánicos brindan una alta eficiencia en la disminución de la corrosión, los cuales contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre que han demostrado poseer una adsorción física o química, en la superficie del metal, facilitando con ello la formación de una capa protectora del inhibidor orgánico en la superficie del metal frenando así el proceso de corrosión. Es por eso la necesidad de estudiar este tipo de compuestos orgánicos como inhibidores de la corrosión, un ejemplo de ellos es el compuesto heterocíclico 2MI [6], en el que se realizó estudios bajo diferentes temperaturas y condiciones hidrodinámicas, siendo éste tipo de condiciones de suma importancia, ya que son condiciones a las cuales están expuestos los ductos de las industrias petroleras [7]. En cuanto a la molécula 2CIFC6, ésta tiene las características típicas de un inhibidor de la corrosión (estructura molecular plana y con electrones  $\pi$ ) por lo que fue adecuado evaluar su desempeño como un nuevo inhibidor bajo condiciones de concentración en medio ácido.

Por lo tanto, los inhibidores orgánicos son el medio por el cual se puede disminuir el problema de corrosión en el acero, tanto en la industria petrolera, química y metalúrgica, ya que son aditivos orgánicos capaces de retardar este problema.

### 3. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

El fenómeno de la corrosión fue descubierto desde que el hombre empezó a utilizar metales como materiales en su vida diaria, teniendo consecuencias a corto plazo como el deterioro y las fallas ocasionadas por la corrosión y así se comenzó a desarrollar procedimientos para la protección e inhibición de la corrosión.

Los problemas de la corrosión y desarrollo de nuevos métodos para inhibir el deterioro del material se empezaron a estudiar a finales del siglo XVIII y a comienzos del siglo XIX [8].

Todos los métodos de protección contra la corrosión tienen como finalidad prevenir e inhibir el deterioro del material, alguno de los métodos desarrollados más importantes son los inhibidores orgánicos [9].

Los inhibidores orgánicos surgieron a finales de los años 60 los cuales fueron desarrollados para la industria, destacándose trabajos como el uso del Benzotriazol. A lo largo de este tiempo y recientemente se han hecho estudios sobre la eficiencia inhibitoria de la corrosión.

Los efectos inhibidores de moléculas orgánicas en la corrosión de aceros en los sectores del petróleo actualmente es un campo central de la investigación. En este sentido, se ha demostrado que las moléculas orgánicas heterocíclicas poseen propiedades significativas de inhibición en los aceros API (American Petroleum Institute), inmersos en medios agresivos [10].

La molécula orgánica como el 2-Mercaptobenzoimidazol (2MBI)[11,12,13] tiene muy buenas características inhibitorias realizadas en un acero API [11,12] tanto en un flujo laminar como en flujo turbulento, resultados recientes utilizando técnicas electroquímicas, han demostrado que el efecto inhibidor de la corrosión del compuesto 2MBI en el acero grado API inmerso en un medio agresivo, sugieren que las condiciones de flujo turbulento aumentan el efecto inhibidor de la corrosión [12-14-15].

Por lo tanto, los inhibidores orgánicos heterocíclicos han tenido una buena respuesta en cuanto la disminución de la corrosión, recientemente se ha estudiado el compuesto heterocíclico (2MI), del que se menciona que tiene mejor inhibición a la corrosión que el mencionado anteriormente 2MBI; este hecho sugiere fuertemente que, contrariamente a una noción general sugerida hasta ahora, una molécula inhibidora de la corrosión eficiente no requiere ser muy grande para tener una buena inhibición de la corrosión [16,17]. La naturaleza del enlace entre las moléculas inhibidoras adsorbidas y la superficie metálica puede ser estudiada por las isothermas de adsorción, Algunos autores han descubierto que la adsorción de moléculas de 2MBI sobre acero es superior a otras moléculas estudiadas en los mismos medios [18-19-20-21]. Es por eso que el nuevo compuesto heterocíclico 2CLFC6 estudiado bajo diferentes concentraciones y el 2MI estudiado bajo diferentes temperaturas y condiciones hidrodinámicas. Este último proceso de transporte implica, en el caso real, el movimiento de una compleja mezcla, que está en estrecho contacto con la superficie interior de las tuberías de acero y la corrosión puede ocurrir.

Se ha demostrado que la corrosión se ve influida por el flujo: en las industrias de petróleo este movimiento del medio ambiente genera tensiones de cizallamiento mecánicas en la superficie del acero que puede interferir con la formación de la película del inhibidor [22,23].

A pesar de la importancia de este tipo de condiciones, hay pocos estudios científicos disponibles, que pueden proporcionar criterios del control de los inhibidores bajo condiciones hidrodinámicas. Es por eso que este trabajo contribuye al estudio de nuevos materiales orgánicos en la inhibición de la corrosión y la influencia que estos mecanismos de transporte tienen en los inhibidores [24,25].

## 4. OBJETIVOS

Objetivo general:

Determinar mediante EIS la capacidad inhibitoria de la corrosión del acero API 5L X52 inmerso en disoluciones acuosas, 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para el compuesto 2CLFC6 bajo concentraciones que van de 0-200ppm obteniendo la mejor concentración a su mejor eficiencia y 1M HCl, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para el compuesto 2MI a una concentración de 100ppm en condiciones de temperaturas y flujos hidrodinámicos.

Objetivos específicos:

- Evaluar la influencia de la concentración del compuesto 2CLFC6 sobre su eficiencia de inhibición de la corrosión del acero API 5L X52 inmerso en 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en condiciones de temperatura ambiente y en un medio estático (sin agitación) hasta seleccionar la concentración de mayor eficiencia de inhibición de la corrosión.
- Evaluar la eficiencia de inhibición de la corrosión del compuesto 2MI en función de la temperatura de los sistemas API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y API 5L X52/ 1M HCl conteniendo una concentración fija del inhibidor (la óptima respectiva) y en un medio estático.
- Determinar la influencia de las condiciones hidrodinámicas utilizando un electrodo de disco rotatorio EDR (flujo laminar) sobre la eficiencia de inhibición de la corrosión del compuesto 2MI en los sistemas API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y API 5L X52/ 1M HCl conteniendo una concentración fija del inhibidor (la óptima respectiva) y temperatura ambiente.
- Determinar la influencia de las condiciones hidrodinámicas utilizando un electrodo de cilindro rotatorio ECR (flujo turbulento) sobre la eficiencia de inhibición de la corrosión del compuesto 2MI en los sistemas API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y API 5L X52/ 1M HCl conteniendo una concentración fija del inhibidor (la óptima respectiva) y temperatura ambiente.

- Caracterizar los electrodos de trabajo para la identificación de los compuestos presentes en la superficie el acero API 5L X52 antes y después de ser sometido a los diferentes procesos de corrosión (sin inhibidores), con técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).
- Caracterizar la superficie del acero API 5L X52 después de las pruebas electroquímicas (con inhibidores), mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).
- Caracterizar la superficie de Fe metálico, para observar la adsorción de la molécula 2MI por medio de la técnica XPS.

## 5. HIPOTESIS

Los inhibidores heterocíclicos 2MI y 2CIFC6 tienen una buena adsorción sobre el acero API 5L X52 inmerso en diferentes medios acuosos ácidos y como resultado una buena eficiencia de inhibición de la corrosión bajo diferentes condiciones funcionales: Para el 2CLFC6 a diferentes concentraciones y para 2MI en diferentes concentraciones, temperaturas y de transporte hidrodinámico.



## 6. METODOLOGÍA

En el presente apartado se describen los pasos realizados para el estudio electroquímico de inhibidores de la corrosión para el acero API 5L X52 inmerso en medio ácido bajo diferentes condiciones funcionales, así como la metodología utilizada para el desarrollo de la investigación.

El acero API 5L X52 se utilizó como electrodo de trabajo en todas las pruebas electroquímicas ya que es un acero utilizado en la industria petrolera, teniendo una composición:

Grado	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
API 5L X52	0.16%	0.45%	1.65%	0.020%	0.010%	0.07%	0.05%	0.04%

### 6.1 Para las pruebas electroquímicas

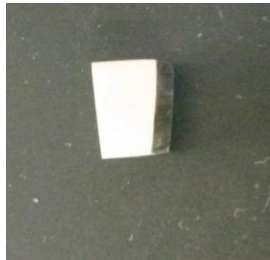
Se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  cada uno con una concentración 1M como electrolito soporte para el inhibidor 2MI, para la molécula 2CIFIC6 se utilizó 0.5M  $\text{HCl}$ .

**6.1.1** En las pruebas electroquímicas se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (sat), una barra de grafito como contra electrodo y el electrodo de trabajo del acero API 5L X52, como se muestra en la siguiente figura.



**Figura 6.1.1.** Electrodos utilizados en la celda electroquímica.

**6.1.2** El electrodo de trabajo se obtuvo de una muestra de un oleoducto de composición API 5L X52, esta muestra se cortó finamente hasta obtener un área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>. Para la preparación del electrodo de trabajo se realizó un desbaste de la superficie del electrodo de la base de la muestra con papel lija del número 80 hasta 1200, posteriormente se realizó un pulido a espejo con un abrasivo de alúmina de tamaño de grano de 0.3 μm, este electrodo fue ocupado para la mayoría de las pruebas electroquímicas excepto para la prueba de EDR y ECR.



**Figura 6.1.2.** Muestra extraída de un oleoducto ACERO API 5L X52.

**6.1.3** Para el electrodo de trabajo de cilindro rotatorio, se obtuvo una muestra de un oleoducto de composición API 5L X52, esta muestra se cortó finamente hasta obtener un área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>. Para la preparación del electrodo de trabajo se realizó un desbaste de la superficie en la superficie lateral de la muestra del electrodo con papel lija del número 80 hasta 1200, posteriormente se realizó un pulido a espejo con un abrasivo de alúmina de tamaño de grano de 0.3μm, este electrodo se utilizó únicamente como electrodo de cilindro rotatorio.



**Figura 6.1.3.** Electrodo de trabajo ECR de acero API 5L X52.

**6.1.4** Para el electrodo de trabajo de disco rotatorio, se obtuvo una muestra de un oleoducto de composición API 5L X52, esta muestra se cortó finamente. Para la preparación del electrodo de trabajo se realizó un desbaste de la superficie en la superficie lateral de la muestra del electrodo con papel lija del número 80 hasta 1200, posteriormente se hizo un pulido a espejo con un abrasivo de alúmina de tamaño de grano de  $0.3\mu\text{m}$ , este electrodo se utilizó únicamente como electrodo de disco rotatorio.



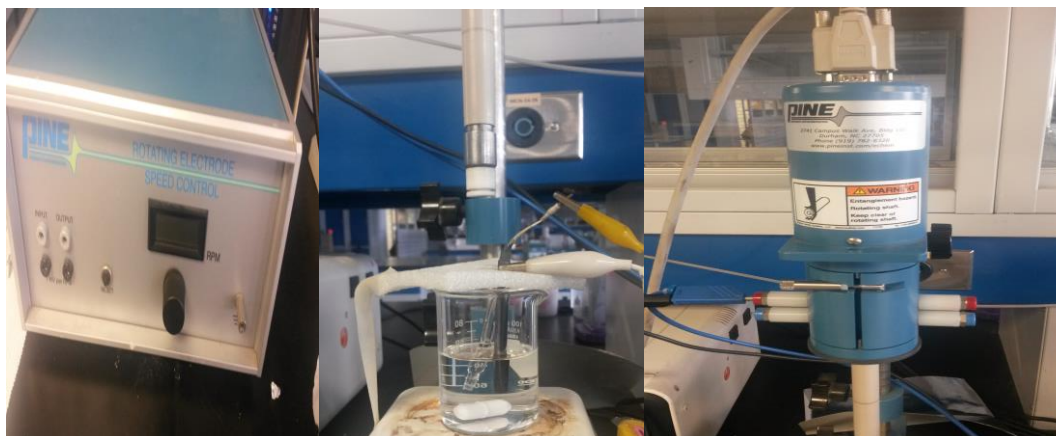
**Figura 6.1.4.** Electrodo de trabajo EDR de acero API 5L X52.

**6.1.5** El inhibidor 2CLFC6 fue disuelto 1: 1 de soluciones de etanol-agua para obtener una solución 0.01 M y así poder preparar las diferentes concentraciones.

**6.1.6** El inhibidor 2MI fue disuelto 1: 1 de soluciones de etanol-agua para obtener una solución 0.01 M y así poder preparar las diferentes concentraciones.

**6.1.7** Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se utilizó el Zahner Zennium con una pequeña perturbación sinusoidal de  $\pm 10\text{mV}$ .

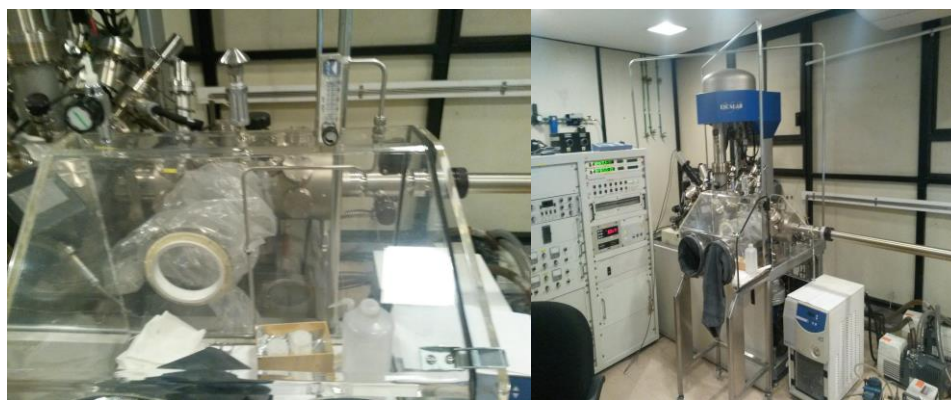
**6.1.8** Para las pruebas de EIS en condiciones hidrodinámicas se utilizó el rotador AFMSRCE de PINE un instrumento de medición electroquímica, el AFMSRCE se utilizó con Electrodo EDR y ECR. las velocidades de rotación fueron de 0 rpm hasta 1000 rpm, el par rojo es para el disco rotatorio, y el par azul es para el cilindro rotatorio.



**Figura 6.1.5.** PINE rotatorio AFMSRCE utilizado para las pruebas electroquímicas.

**6.1.9** Para la caracterización de la superficie metálica y productos de corrosión se realizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido de doble haz MEB o SEM (por sus siglas en inglés), Marca FEI, modelo Nova-2000 Nanolab con electrones secundarios.

**6.1.10** Los experimentos de XPS se llevaron a cabo en un Espectroscopio Fotoelectrónico de Rayos-X, XPS, modelo Escalab 250, marca Thermo Fisher Scientific con una presión base de  $2 \times 10^{-9}$  mbar, equipado con una cámara de guantes con atmosfera de nitrógeno ajustado a la precámara del XPS, para la introducción de muestras, como se muestra en la Figura 6.1.6.



*Figura 6.1.6. Cámara de guantes con atmosfera de nitrógeno ajustado a la precámara del XPS.*

Las muestras metálicas de Fe puro fueron sumergidas en una solución de 1M HCl con y sin 100 ppm de inhibidor 2MI durante 24 hrs. El Fe metálico fue utilizado como blanco ya que éste no contiene S es por eso que para esta técnica no se utilizó en acero API 5L X52 ya que en su composición química contiene S. Para la adquisición de datos fue empleada una fuente fotomonocromática de rayos X de Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV). Los espectros fueron analizados con un paso de energía de 100eV para los espectros de amplio rango y 20eV para los de alta resolución en cada elemento. La energía de enlace fue calibrada utilizando la señal de carbón C1s 285eV, conocida como carbón adventicio [26]. Los ajustes de XPS se realizaron utilizando un software Advantage 5 utilizando una función Gaussiana-Lorentziana (GL).

### 6.1.11 Recursos utilizados

Para la realización del proyecto de investigación se contó con los siguientes recursos disponibles:

❖ Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco UAM-A.

En el laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), ubicado en el edificio W-B, 1er piso.

- a) Equipo para espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
- b) Celdas electroquímicas.
- c) Electroodos de referencia, trabajo y contraelectrodo.
- d) Balanza analítica.
- e) Material de vidrio básico de laboratorio.

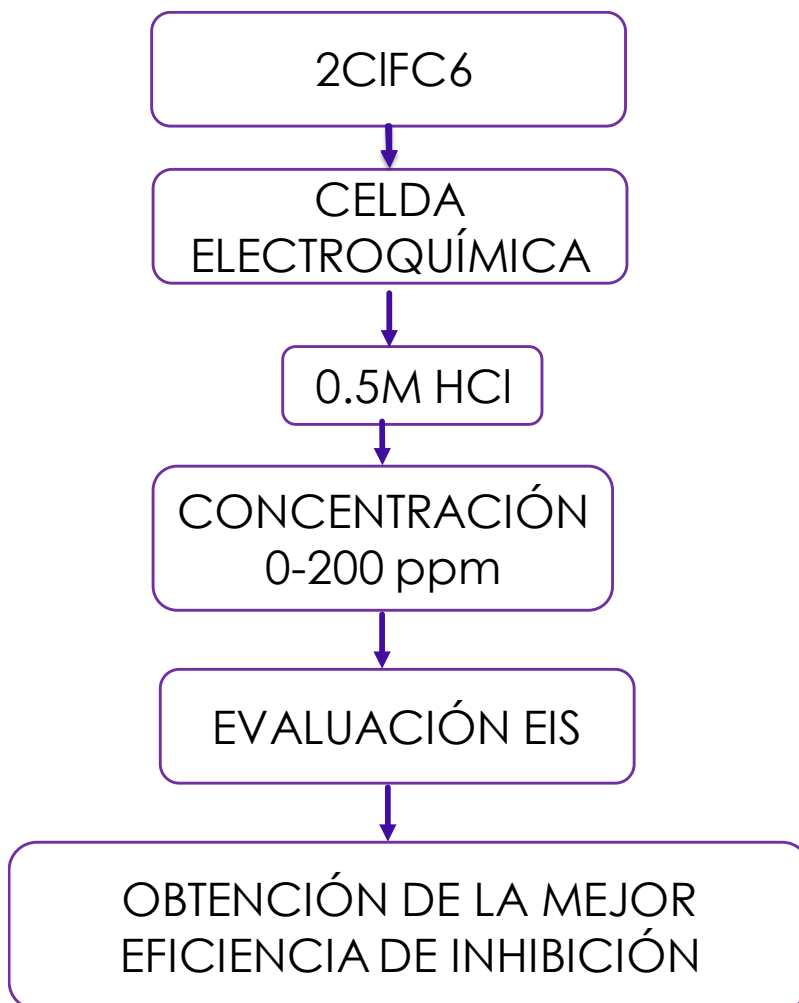
❖ Instituto Mexicano del Petróleo, IMP.

En el Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, ubicado en el edificio 23 planta baja.

- a) Espectroscopio Fotoelectrónico de Rayos-X, XPS.
- b) Microscopio Electrónico de Barrido de doble haz, MEB.

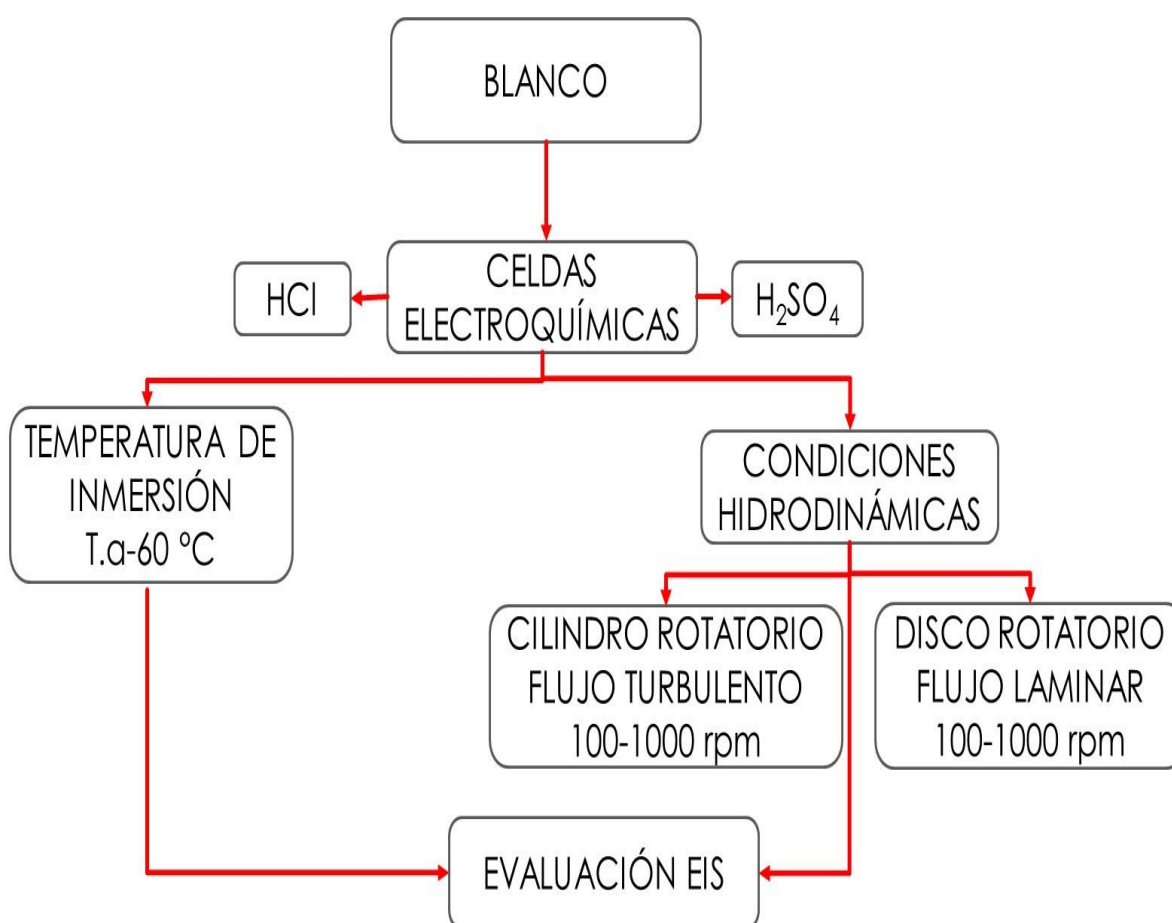
## 6.2 Desarrollo experimental

**6.2.1** En la celda electroquímica se evaluó la mayor eficiencia del inhibidor **2CIFC6** disuelto en 1: 1 de soluciones de etanol-agua para obtener una solución 0,01 M y así poder preparar las diferentes concentraciones, por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se evaluó en concentraciones de 0 que será el blanco hasta 250 ppm, en condiciones de temperatura ambiente y en un medio estático en el siguiente diagrama se muestra el método utilizado.



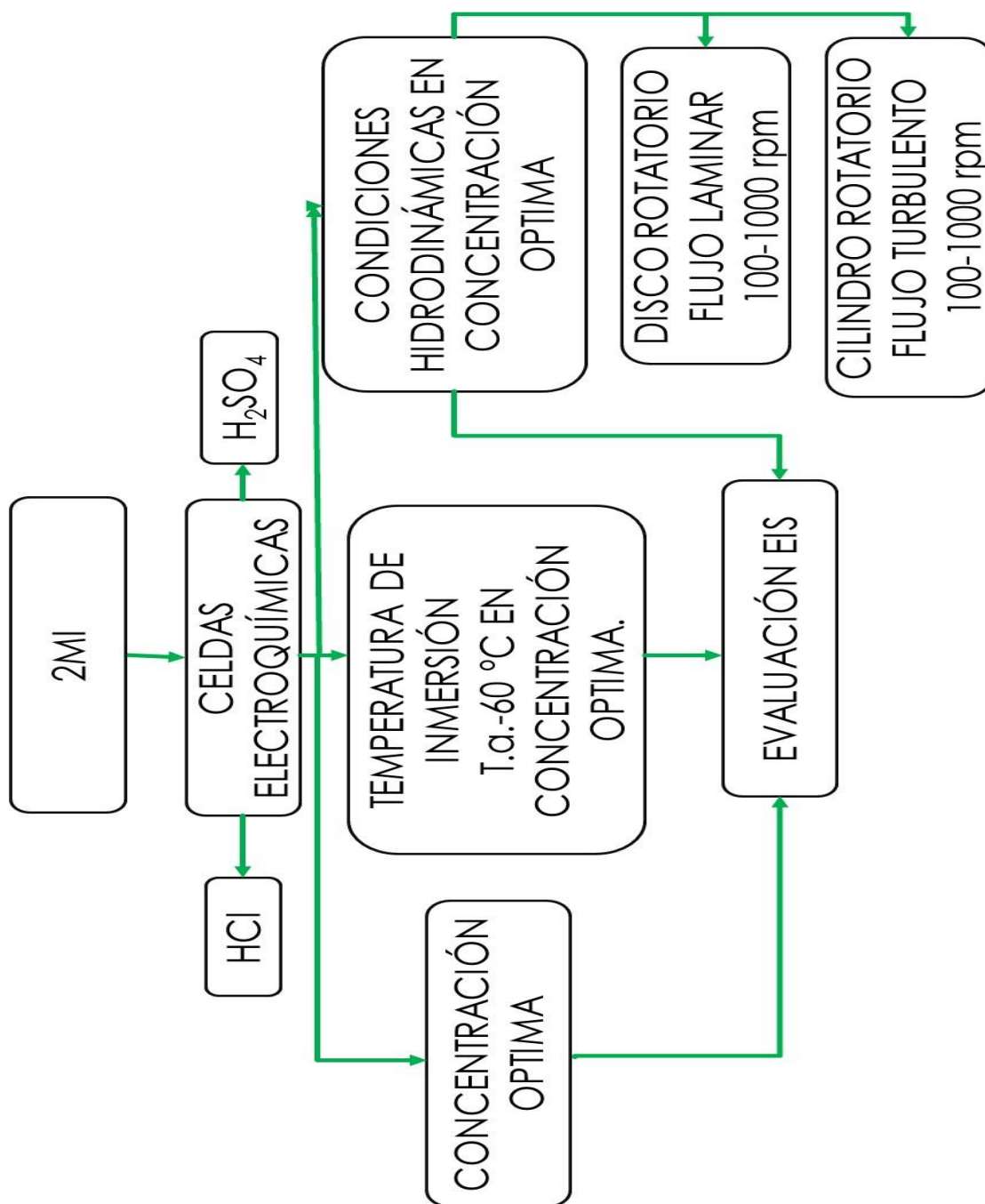
**Diagrama 6.2.1.** Método utilizado para obtención de la IE de la molécula 2CIFC6.

**6.2.2** En la celda electroquímica se evaluó el acero en el sistema API 5L X52 / 1 M HCl y en el sistema API 5L X52 / 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con inhibidor **2MI** disuelto en 1:1 de soluciones de etanol-agua para obtener una solución 0,01M y así poder preparar las diferentes concentraciones que vas de 0 ppm (blanco) hasta 250 ppm hasta obtener la óptima para ser estudiada, en condiciones de concentración, temperatura y en condiciones hidrodinámicas. En el siguiente diagrama se muestra el método utilizado.



**Diagrama 6.2.2.** Método utilizado para el estudio de la IE en diferentes condiciones funcionales.



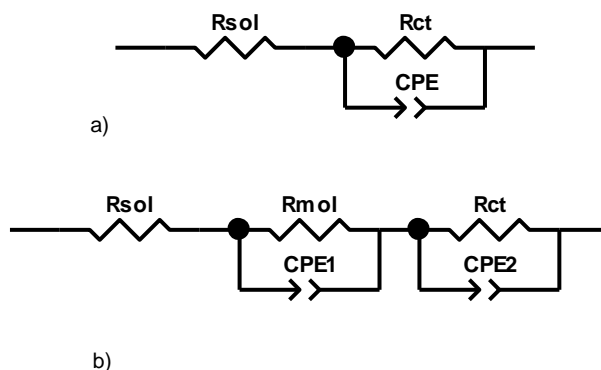


**Diagrama 6.2.3.** Método utilizado para el estudio de la IE en diferentes condiciones funcionales para la molécula 2MI.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSION.

### 7.1 EVALUACIÓN DE LA MOLÉCULA 2CLFC6

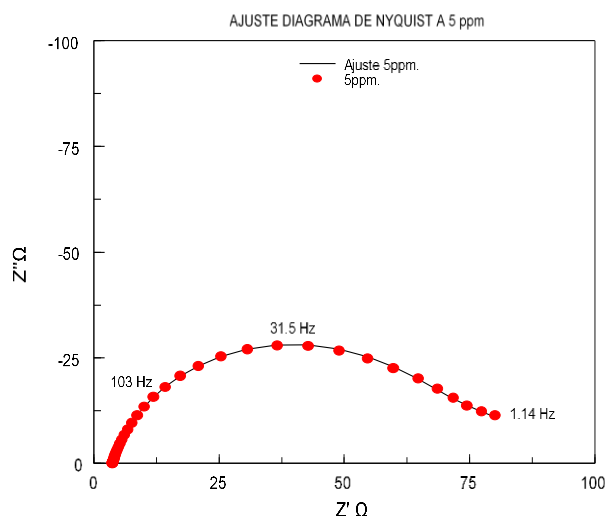
La Figura 7.1.2 a) muestra los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X52 a diferentes concentraciones del nuevo inhibidor 2CLFC6, con una concentración de 0.5M de HCl. La curva muestra el comportamiento típico de un sistema de corrosión en medio ácido, se puede observar que a mayor concentración mayor es la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), esta resistencia fue obtenida por medio de circuito un circuito equivalente que aparece en la figura 7, esto para ajustar el sistema y obtener los datos mostrados en la tabla I y así poder obtener la eficiencia a sus diferentes concentraciones. En la figura 7.2 b) se muestra el diagrama de Bode el cual está dado por Modulo de impedancia  $|Z|$  contra frecuencia.



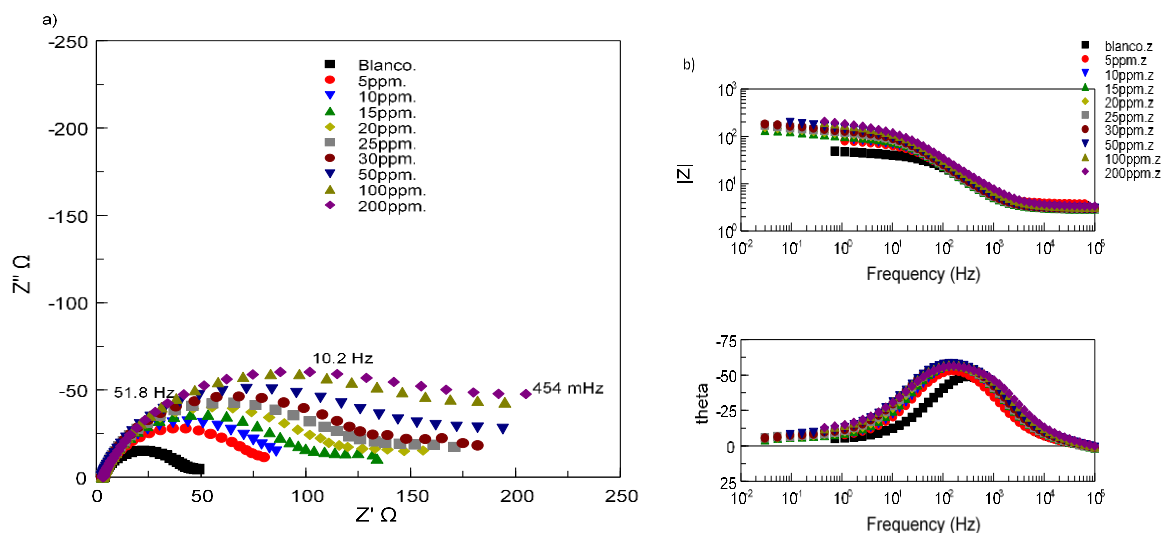
**Figura 7.** Circuitos equivalentes a) circuito equivalente con una constante de tiempo. b) circuito equivalente con dos constantes de tiempo, utilizados para los ajustes del diagrama Nyquist.

El circuito consiste en la resistencia de solución  $R_{sol}$ , la resistencia a la transferencia de carga  $R_{ct}$  o resistencia a la polarización, la resistencia de los compuestos orgánicos presente en la interfase  $R_{mol}$ , Elemento de fase constante, CPE1 asociada a los compuestos orgánicos y CPE2 asociada a la transferencia de carga. Para la descripción de una frecuencia independiente entre un potencial de CA aplicado y su corriente respuesta, se utilizan elementos de fase constante (CPE).

En la figura 7.1.1 muestra un diagrama de Nyquist ajustado con el circuito equivalente de la figura 7 generado en Zview donde  $Z'$  corresponde al eje real y  $Z''$  corresponde al eje imaginario a concentración de 5ppm para el sistema acero API 5LX52/ 0.5M HCl. Todos los diagramas experimentales generados en Zview fueron ajustados (apéndice), ya que los datos de cada ajuste fueron utilizados para cada una de las tablas presentadas y ajustados por el área del electrodo de trabajo utilizado.



**Figura 7.1.1** Circuito equivalente utilizado para los ajustes del diagrama Nyquist.



**Figura 7.1.2.a)** Diagramas experimentales de Nyquist . En  $Z_{view}$  donde  $Z'$  corresponde a  $Z_{real}$  y  $Z''$  corresponde a  $Z_{imaginaria}$  a diferentes concentraciones para el sistema acero API 5LX52/ 0.5M HCl a concentraciones que van desde 0 hasta los 200ppm. **b)** Diagrama de Bode

A partir de los diagramas de Nyquist ajustados experimentalmente, se obtuvieron los parámetros de la tabla I

**Parámetros del sistema 2CIFC6 en acero API 5L X52 0.5M HCl**

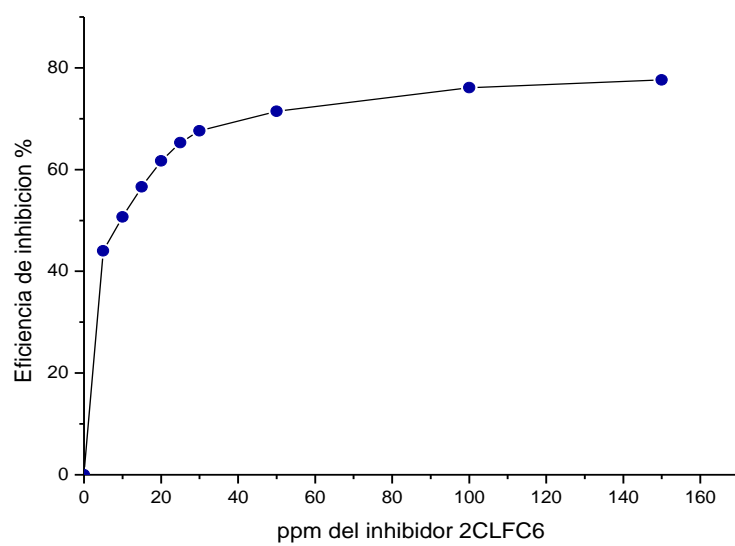
CONCENTRACIÓN (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{mol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{mol}$ $10^3 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^a)$	$\alpha_{mol}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^a)$	$\alpha$	% de eficiencia
0	-476	2.46	-	-	-	12.69	8.72	0.8	-
5	-476	1.37	5.74	29.10	0.8	24.06	5.12	0.8	44.7
10	-480	1.09	8.60	22.67	0.8	27.08	4.64	0.8	50.9
15	-480	1.08	10.56	41.03	0.7	30.67	4.60	0.8	56.6
20	-481	1.10	14.19	47.77	0.8	36.49	4.57	0.8	63.6
25	-475	1.10	19.86	36.44	0.8	38.09	4.79	0.8	65.1
30	-474	1.08	22.30	31.85	0.7	40.35	5.06	0.8	67.0
50	-475	1.09	18.02	15.63	0.8	48.31	4.55	0.8	72.5
100	-485	1.14	15.62	10.28	0.8	55.54	4.77	0.8	76.1
200	-487	1.19	16.56	9.26	0.8	59.39	4.73	0.8	77.6

**Tabla I.** Parámetros obtenidos mediante circuitos equivalentes del sistema API 5LX52/ 0.5M HCl a concentraciones que van desde 0 hasta los 200ppm.

A partir de la concentración del inhibidor de 0 hasta los 200ppm se puede calcular la IE por medio de la ecuación 7a.

$$IE = \frac{\frac{1}{R_{pblanco}} - \frac{1}{R_{pcon\ inhibidor}}}{\frac{1}{R_{pblanco}}} \times 100 \quad (7a)$$

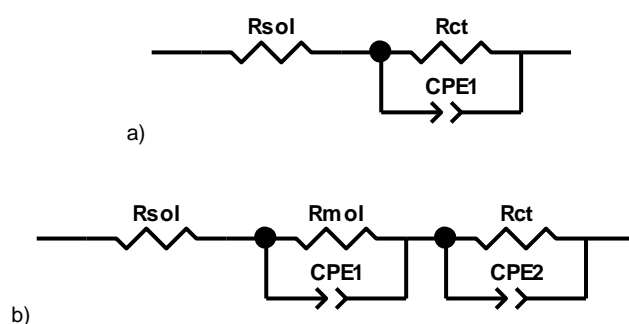
En la figura 7.1.3 se puede observar los datos graficados de IE, lo cual muestra la mejor eficiencia de inhibición obtenida frente a la concentración de 50 ppm teniendo una eficiencia del 72.5%, en condiciones de 0.5M HCl , al no rebasar el 80% de eficiencia no se prosiguió con estudios de interés practico para la molécula 2CIFC6.



**Figura 7.1.3.** Grafica a diferentes concentraciones para el sistema acero API 5LX52/ 0.5M HCl a concentraciones que van desde 0 hasta los 200ppm.

## 7.2 EVALUACIÓN DE LA MOLÉCULA 2MI.

El uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario de considerar, ya que suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden ajustarse al diagrama de Nyquist con la misma precisión, en la siguiente figura 7.2 se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist en condiciones de concentración, temperatura y condiciones hidrodinámicas.



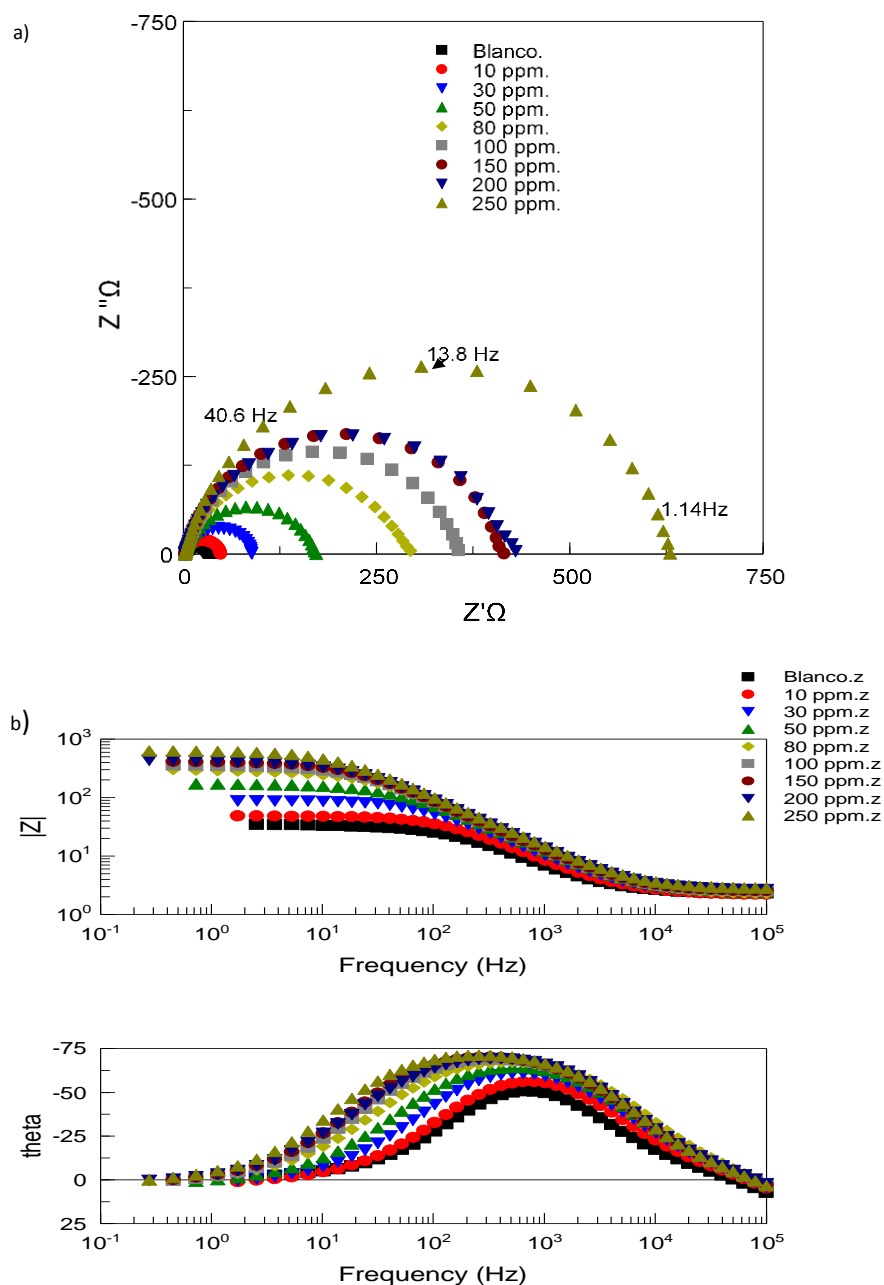
**Figura 7.2** .Circuitos equivalentes a) circuito equivalente con una constante de tiempo. b) circuito equivalente con dos constantes de tiempo, utilizados para los ajustes del diagrama Nyquist.

Los circuitos anteriores son configuraciones propuestas para describir los espectros de impedancia que obtuvieron un menor error en el ajuste de los datos experimentales del diagrama de Nyquist, del acero API 5L X52 expuesto a un medio corrosivo.

Todos los diagramas experimentales generados en Zview fueron ajustados (apéndice), ya que los datos de cada ajuste fueron utilizados para cada una de las tablas presentadas y ajustados por el área del electrodo de trabajo utilizado.

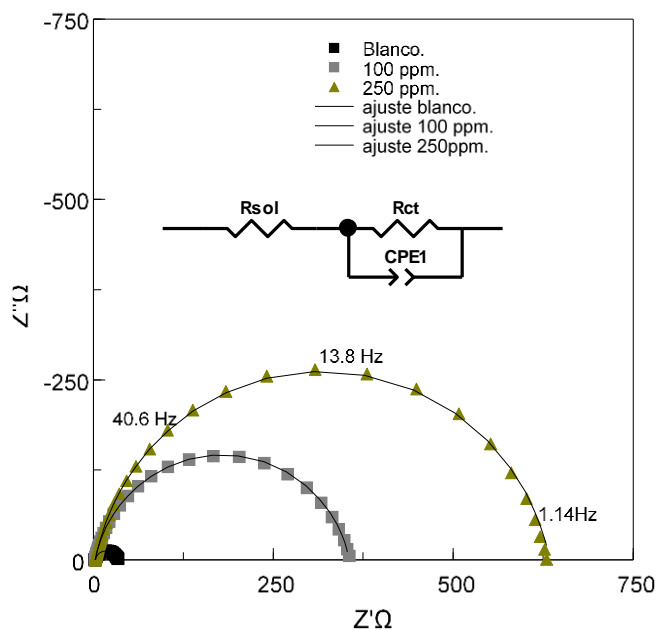
## 2MI CONCENTRACIÓN EN EL MEDIO $\text{H}_2\text{SO}_4$

En la figura 7.2.1 se muestran los diagramas experimentales de Nyquist, donde  $Z'$  corresponde al eje real y  $Z''$  corresponde al eje imaginario a concentraciones que van 0 ppm hasta 250ppm para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 7.2.1.** a) Diagramas experimentales de Nyquist en  $Z_{view}$  donde  $Z'$  corresponde a  $Z_{real}$  y  $Z''$  corresponde a  $Z_{imaginaria}$  a diferentes concentraciones b) Diagrama de Bode. Generados para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a concentraciones que van desde el blanco hasta los 250ppm.

En la figura 7.2.2 se muestra un diagrama de Nyquist ajustado con el circuito equivalente de la figura 7.2.a, que consta de una resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), una resistencia a la solución ( $R_{sol}$ ) y un elemento de fase constante (CPE), con el fin de tener en cuenta la rugosidad de la superficie del electrodo, estos resultados se pueden observar en la tabla II, a concentraciones que van de 0ppm, 100 ppm y 250 ppm para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$ ,



**Figura 7.2.2** Ajustes de diagramas Nyquist, blanco, 100ppm y 250 ppm para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$  .

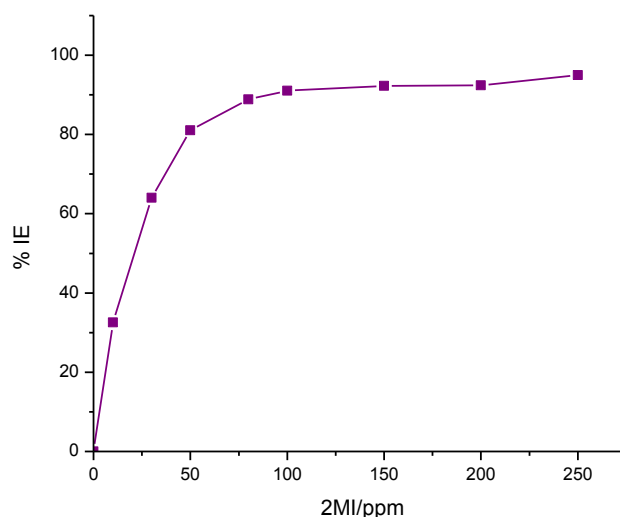
#### Parámetros del sistema 2MI en acero API 5L X52 1M $H_2SO_4$

CONCENTRACIÓN (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4$ ( $\Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^\alpha$ )	$\alpha$	% Eficiencia
0	-452	0.87	11.72	2.11	0.9	0
10	-473	0.83	17.37	1.55	0.9	32.5
30	-462	0.86	32.56	1.36	0.9	64.0
50	-462	0.90	61.84	1.15	0.9	81.0
80	-462	0.84	105.07	1.05	0.9	88.8
100	-450	0.93	130.86	1.01	0.9	91.0
150	-453	0.94	151.65	0.99	0.9	92.3
200	-453	0.97	154.13	0.96	0.9	92.4
250	-443	1.04	233.42	0.87	0.9	95.0

**Tabla II.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a).del sistema API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$  a concentraciones que van desde 0 hasta los 250ppm.



Con la finalidad de saber los parámetros del comportamiento del sistema, se ajustaron los diagramas con los circuitos equivalentes y se obtuvieron los datos de la tabla II, obteniendo una eficiencia de inhibición de 91% en 100 ppm, tal y como se muestra en la gráfica 7.2.3 el cual nos muestra una gráfica típica de %IE contra la concentración.



**Figura 7.2.3.** Gráfica a diferentes concentraciones 0 a 200ppm del inhibidor 2MI para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$  vs % Eficiencia de inhibición.

La Isoterma de adsorción de Langmuir, fue evaluada con el objetivo de encontrar si existe adsorción de la molécula 2MI en el acero API 5L X52 en medios acuosos ya que se ha citado que el inhibidor 2MI se ajusta al modelo de Langmuir[6], debido al modelo matemático de datos experimentales.

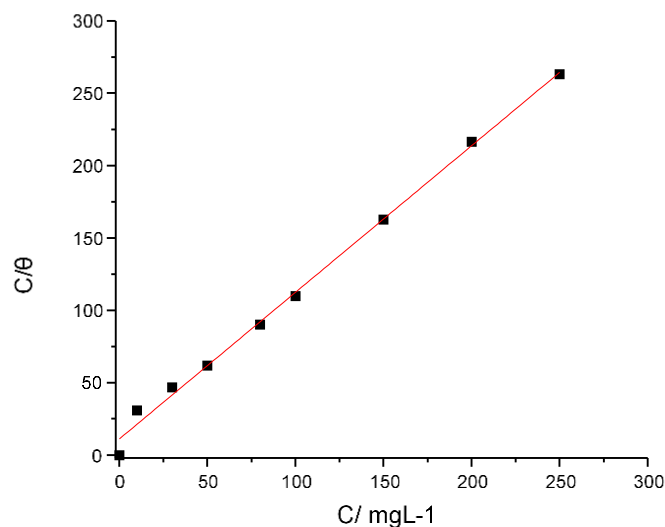
La siguiente ecuación 7c se muestra el mecanismo de esta isoterma:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (7c)$$

Donde C es la concentración del inhibidor en  $mg\ L^{-1}$  y  $K\ mg^{-1}\ L$  es la constante de equilibrio para el proceso de desorción y adsorción y  $\theta = (\%IE/100)$ .

La figura 7.2.4 representa los efectos de la IE bajo diferentes concentraciones del, inhibidor 2MI el cual demuestra que  $\theta$  incrementa con la concentración de inhibidor, esto se atribuye a la adsorción de las moléculas en la superficie de acero API 5L x52.

Los valores de protección de la superficie para diferentes concentraciones de inhibidor en medio ácido han sido evaluados de los datos de la velocidad de corrosión.



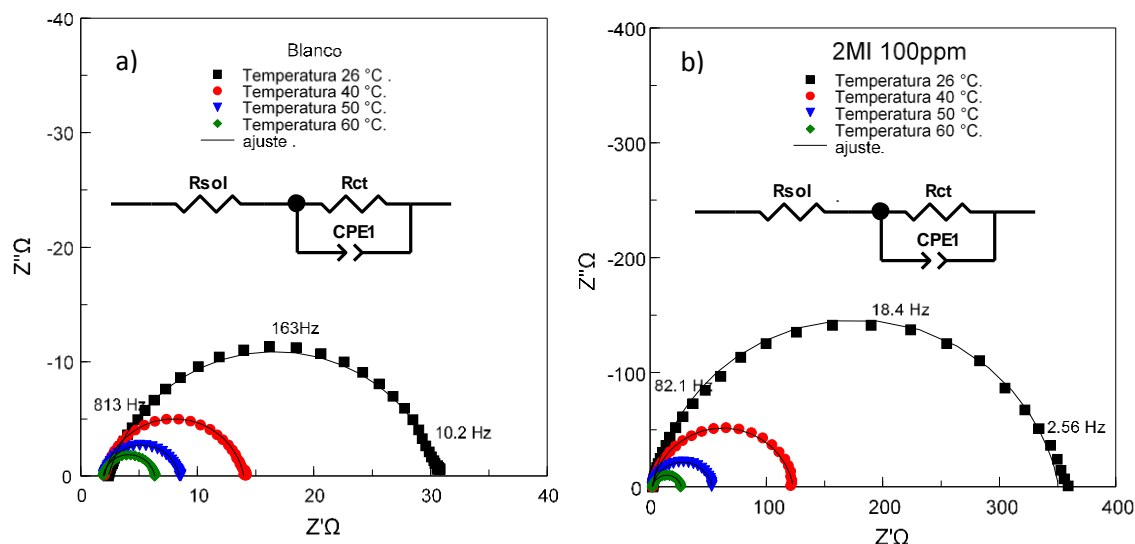
**Figura 7.2.4.** Isoterma adsorción de Langmuir del inhibidor 2MI para el sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los datos experimentales presentados se ajustan a las isotermas de adsorción aplicadas; el coeficiente de correlación se encontró de .9958 mientras que “k” resultó un valor de 1.013, los parámetros de adsorción de las isotermas de Langmuir nos indica que el inhibidor obedece al modelo de Langmuir ya que los parámetros obtenidos en el ajuste están cercanos a 1 esto indica una buena correlación a la isoterma de Langmuir.

## 2MI diferentes temperaturas en el medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se realizó el estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes temperaturas con la finalidad de estudiar el comportamiento que existe entre el inhibidor y la temperatura en condiciones de mejor concentración y en un medio estático.

En la figura 7.2.5 se muestra los ajustes de los diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes temperaturas, se observa como disminuye la  $R_{ct}$  conforme aumenta la temperatura, esto se puede observar en el blanco (figura 7.2.5.a) y con inhibidor a 100ppm (figura 7.2.5.b.) los cuales tienen el mismo sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$ , a diferentes temperaturas que van de la temperatura ambiente ( $26^\circ C$ ) hasta  $60^\circ C$ .



**Figura 7.2.5** Diagramas Nyquist, a) blanco a diferentes temperaturas) Concentración a 100ppm de 2MI a diferentes temperaturas para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$

Los datos obtenidos de los ajustes de los diagramas de Nyquist se encuentran en la tabla III y IV, lo que es notable que la  $R_{ct}$  disminuye con forme aumenta la temperatura, en ambos casos ya sea en presencia de inhibidor y sin él, lo cual demuestra que el inhibidor aplicado a altas temperaturas la eficiencia no será adecuada para la protección del material metálico.

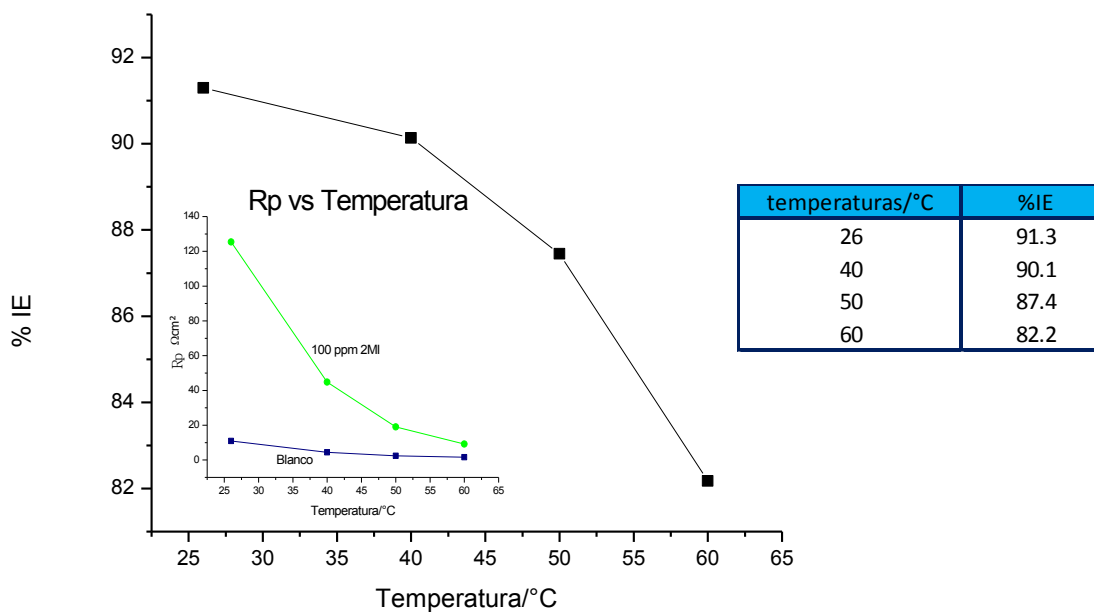
temperaturas ( $^\circ C$ )	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega cm^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} cm^{-2} s^\alpha)$	$\alpha$
26	-439	0.88	10.91	1.53	0.8
40	-416	0.76	4.42	2.17	0.9
50	-407	0.74	2.39	2.39	0.9
60	-399	0.71	1.64	2.90	0.9

**Tabla III.** Parámetros obtenidos mediante el circuito equivalente de la figura 7.2 a), del sistema API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$  para el blanco a temperaturas que van de  $26^\circ C$  a  $60^\circ C$ .

temperaturas (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
26	-448	0.86	125.41	1.00	0.9
40	-447	0.83	44.79	1.16	0.9
50	-447	0.78	19.07	1.58	0.9
60	-440	0.74	9.19	2.42	0.9

**Tabla IV.** Parámetros obtenidos mediante el circuito equivalente de la figura 7.2 a), del sistema API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una concentración de 100ppm de 2MI a temperaturas que van de 26°C a 60°C.

La figura 7.2.6 representa los efectos del incremento de la temperatura contra el %IE, tanto en el blanco como en presencia del inhibidor, nos muestra la disminución del %IE al aumento de la temperatura.

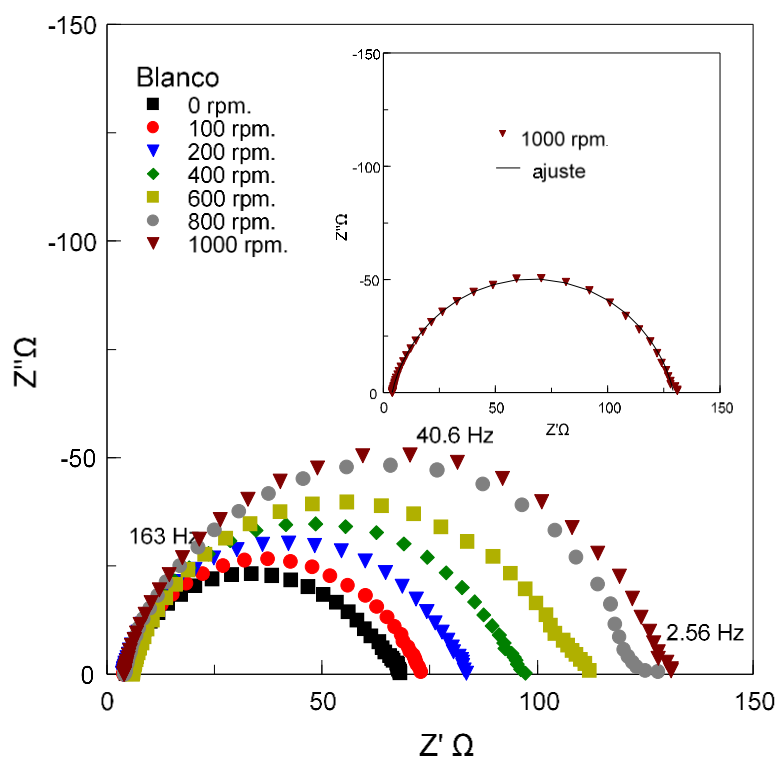


**Figura 7.2.6** Grafica % IE vs temperatura, inserto mostrado en la figura muestra la tendencia de  $R_{\text{ct}}$  o  $R_p$  vs temperatura del sistema acero API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , blanco y 100ppm del 2MI.

## 2MI flujo laminar con EDR en el medio $H_2SO_4$

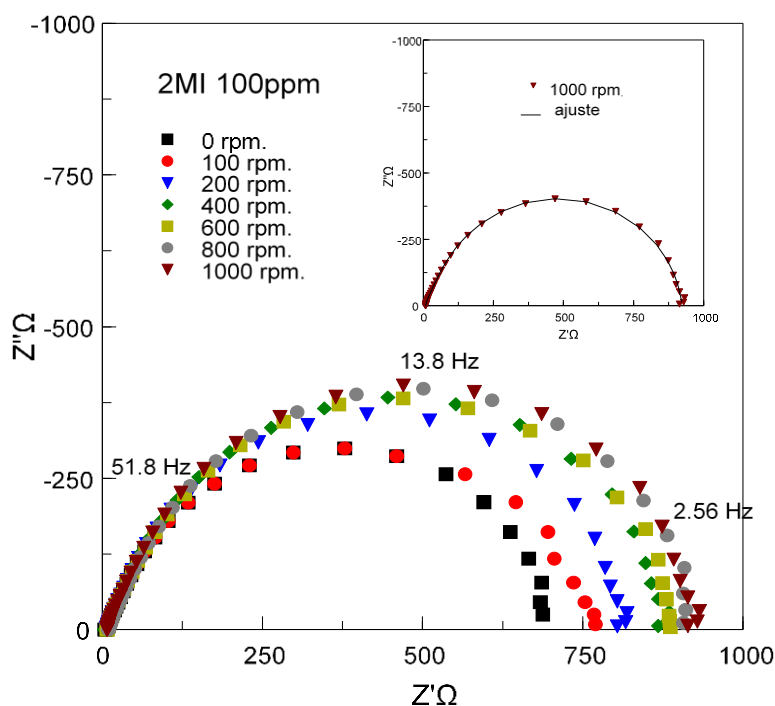
El flujo laminar de un sistema de disco rotatorio es importante para el estudio de la corrosión, es por eso que se realizaron pruebas de rotación, simulando flujo laminar con ayuda del EDR en el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$ , en las mejores condiciones a temperatura ambiente ( $26^\circ C$ ) y a la mejor concentración 100ppm.

En la siguiente figura 7.2.7 se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos por medio de la técnica EIS, con parámetros de 0 rpm hasta 1000rpm para el blanco y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 1000rpm. todos los gráficos de la figura 7.2.7 se ajustaron con el circuito de la figura 7.2 a.



**Figura 7.2.7** Diagramas Nyquist, Blanco con EDR a diferentes rpm simulando flujo laminar, con inserto del diagrama de Nyquist ajustado con el circuito equivalente de la figura 7.2 a), 1000rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$

La figura 7.2.8 muestran los gráficos de Nyquist a condiciones de mejor concentración de 2MI, con parámetros de 0 rpm hasta 1000rpm y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 1000rpm, estos diagramas se ajustaron con el circuito de la figura 7.2.b.



**Figura 7.2.8** Diagramas Nyquist, 2MI 100ppm a diferentes rpm con EDR y un inserto del diagrama de Nyquist ajustado con un circuito equivalente de la figura 7.2 b), a 1000rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Los datos obtenidos de los ajustes de los diagramas de Nyquist se encuentran en la tabla V y VI, lo que es notable es que la  $R_{ct}$  aumenta con forme aumentan las rpm en ambos casos, lo que es notable que en presencia del inhibidor la  $R_{ct}$  no aumenta lo suficiente para obtener un %IE creciente.

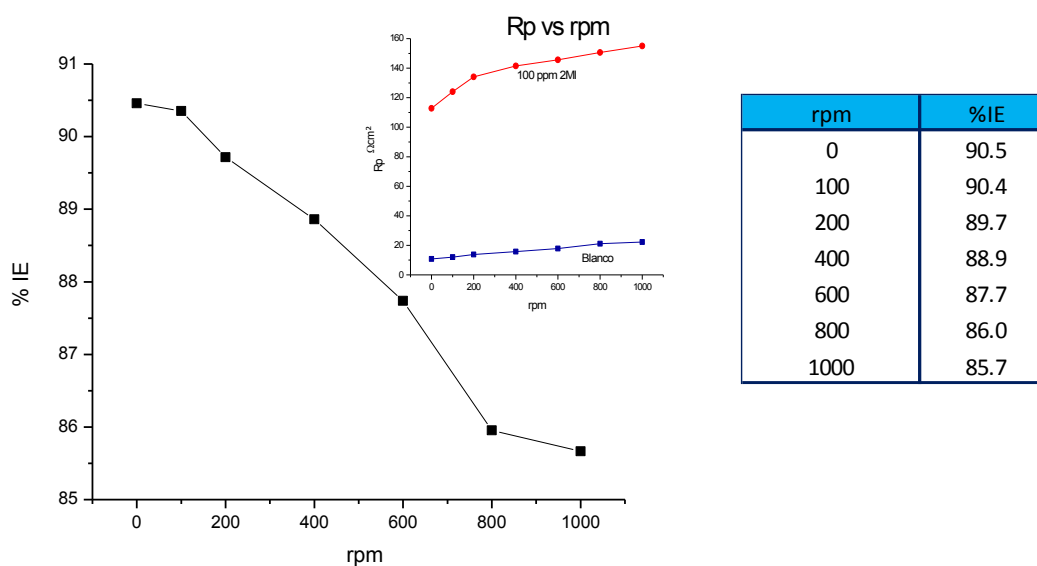
rpm	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
0	-444	0.80	10.77	2.96	0.8
100	-442	0.69	11.97	3.31	0.9
200	-442	0.64	13.79	3.42	0.9
400	-444	0.74	15.77	2.95	0.9
600	-443	0.74	17.86	2.83	0.9
800	-439	0.73	21.16	3.87	0.9
1000	-441	0.69	22.22	3.60	0.9

**Tabla V.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a) del sistema API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del blanco a distintas velocidades de rotación.

rpm	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{mol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{mol}$ $10^3 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha_{mol}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
0	-461	1.19	8.51	2.09	0.7	112.84	1.30	0.9
100	-447	1.15	8.92	1.40	0.8	124.09	1.58	0.8
200	-443	1.22	8.04	1.40	0.8	134.12	1.10	0.9
400	-443	1.22	9.57	1.33	0.7	141.55	1.04	0.8
600	-441	1.40	9.75	0.77	0.8	145.66	0.99	0.9
800	-439	1.44	7.78	0.55	0.8	150.62	0.99	0.9
1000	-440	1.38	7.09	0.47	0.8	155.01	0.99	0.9

**Tabla VI.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 b) del sistema API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una concentración de 100ppm de 2MI a distintas velocidades de rotación.

En el siguiente diagrama (figura 7.2.9) se muestran notablemente la influencia del flujo laminar en el decaimiento %IE, ya que en el inserto de dicha grafica se muestra que el aumento de la  $R_{ct}$  del blanco es mucho mayor que el aumento de la  $R_{ct}$  con inhibidor, dando como resultado una disminución en el %IE.

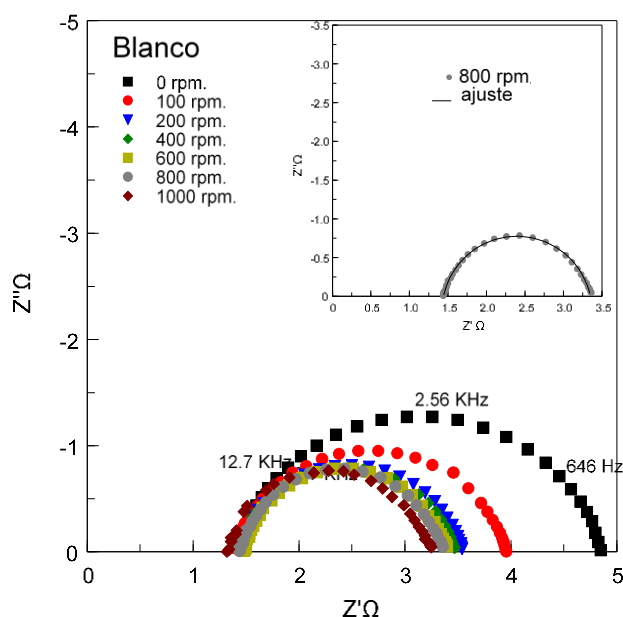


**Figura 7.2.9** Grafica influencia de flujo laminar con EDR/ Rpm vs % IE, inserto mostrado en la figura muestra la tendencia de  $R_{ct}$  o  $R_p$  vs rpm del sistema acero API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , blanco y 100ppm del 2MI.

## 2MI flujo turbulento con ECR en el medio $H_2SO_4$

Las condiciones de flujo turbulento son condiciones en que la mayoría de las tuberías están expuestas, para simular estas condiciones, se utilizó un ECR como electrodo de trabajo, en el cual se controlaron velocidades de rotación de 100 rpm hasta 1000 rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$

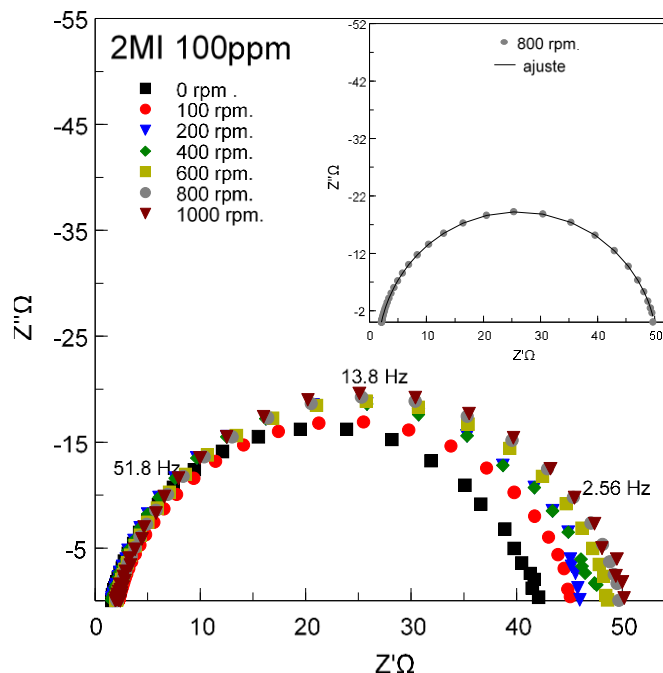
En la siguiente figura 7.2.10 se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos por medio de la técnica EIS, con parámetro máximo de 1000 rpm para el blanco y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 800 rpm. todos los gráficos de la figura 7.2.10 se ajustaron con el circuito de la figura 7.2 a



**Figura 7.2.10** Diagramas Nyquist, Blanco con ECR a diferentes Rpm simulando flujo turbulento, con inserto del diagrama de Nyquist ajustado en 800rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$

La figura 7.2.11 muestran los gráficos de Nyquist a una concentración de 100ppm de 2MI con parámetros de 0 rpm hasta 1000 rpm y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 1000 rpm, estos diagramas se ajustaron con el circuito de la figura 7.2.a.





**Figura 7.2.11** Diagramas Nyquist, 100ppm con ECR a diferentes Rpm simulando flujo turbulento, con inserto del diagrama de Nyquist ajustado en 800Rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Los datos obtenidos de los ajustes de los diagramas de Nyquist se encuentran en la tabla VII y VIII (ajustados por el área del ECR), lo que es notable es que la R<sub>ct</sub> disminuye en el blanco con forme se aumentan las rpm, la R<sub>ct</sub> que se encuentra con inhibidor aumenta conforme se aumentan las rpm lo que indica que al tener en el sistema flujo turbulento aumenta el %IE.

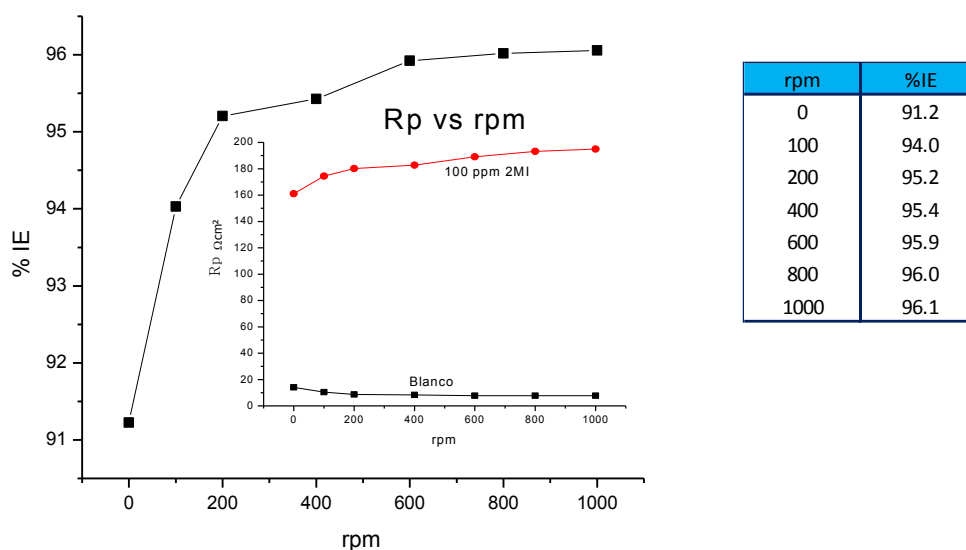
rpm	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	Q 10 <sup>4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	α
0	-436	5.57	14.13	0.42	0.9
100	-433	5.57	10.42	0.48	0.9
200	-429	5.65	8.64	0.33	0.8
400	-428	5.65	8.36	0.32	0.8
600	-428	5.29	7.71	0.32	0.9
800	-439	5.81	7.70	0.30	0.9
1000	-429	5.98	7.69	0.29	0.9

**Tabla VII.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a) del sistema API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del blanco simulando flujo turbulento con ayuda del ECR.

rpm	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
0	-435	6.54	161.02	1.47	0.9
100	-447	7.27	174.46	1.19	0.9
200	-447	6.78	180.19	1.34	0.9
400	-440	6.82	182.74	1.36	0.9
600	-436	8.08	189.12	1.10	0.9
800	-432	8.12	193.19	1.14	0.9
1000	-436	8.48	195.01	1.17	0.9

**Tabla VIII.** Parámetros obtenidos con ECR, mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a), del sistema API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una concentración de 100ppm de 2MI a distintas velocidades de rotación.

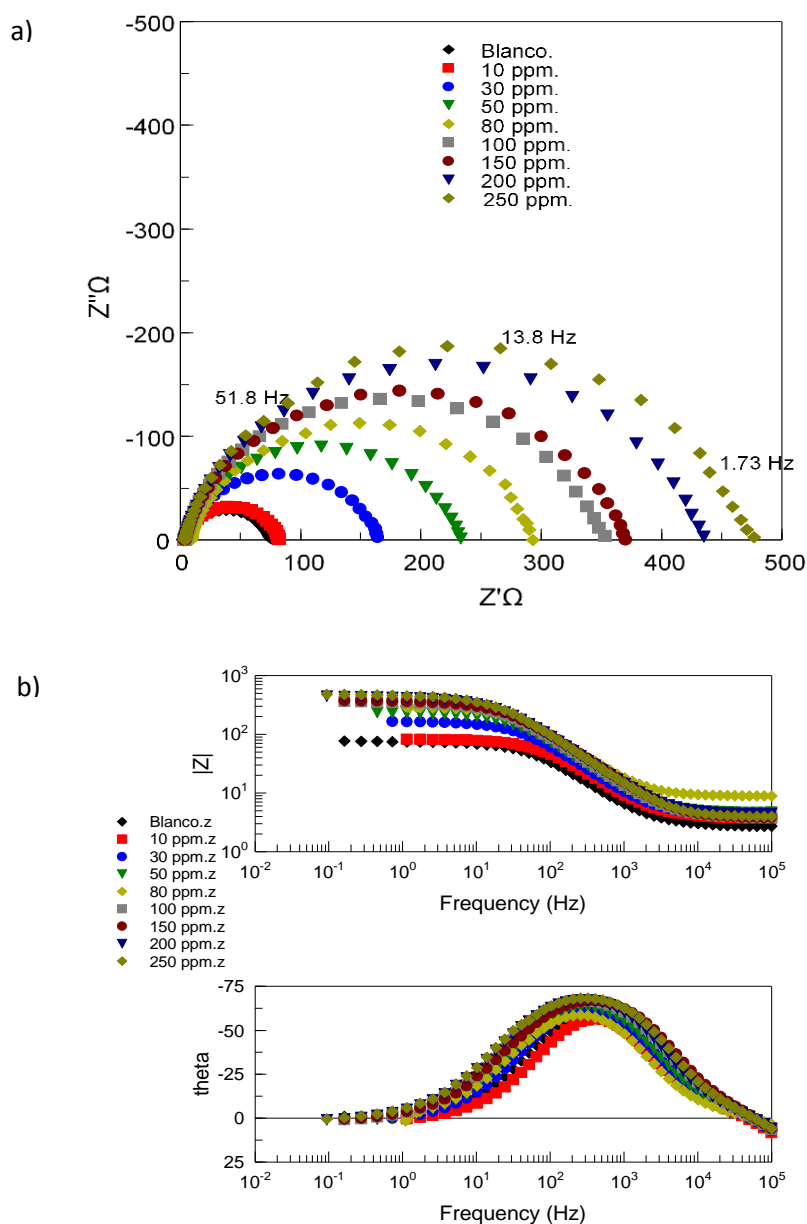
La figura 7.2.12 representa los efectos del aumento de las velocidades de rotación contra el %IE, nos muestra un aumento del 96.1%, esto quiere decir que el flujo turbulento promueve la difusión de moléculas inhibidora 2MI de la solución hacia la superficie metálica y el efecto de inhibición es mejorado.



**Figura 7.2.12** Grafica influencia de flujo turbulento con ECR, % IE vs rpm, inserto mostrado en la figura muestra la tendencia de Rct o Rp vs rpm del sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, blanco y 100ppm del 2MI.

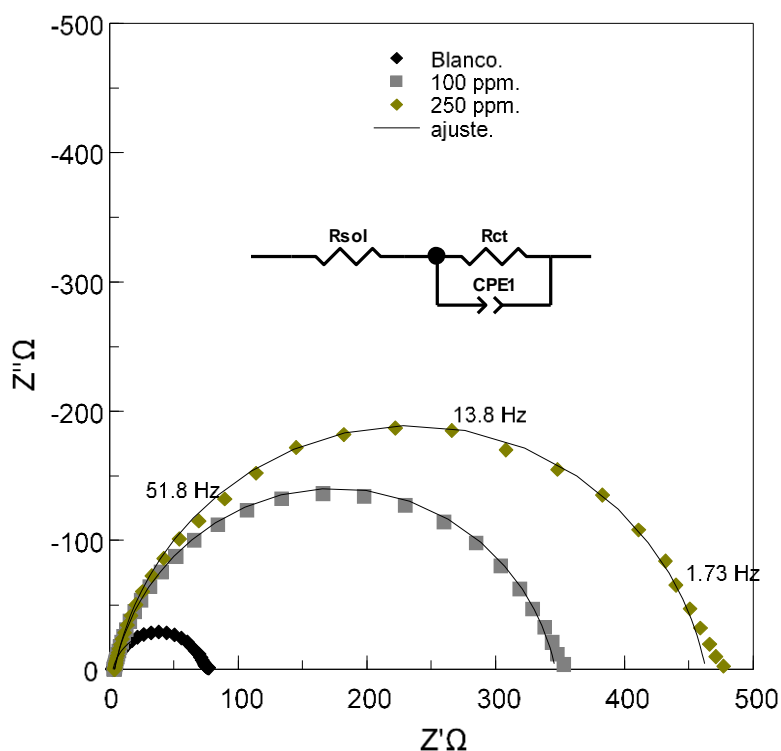
## 2MI concentración en el medio HCl

En la figura 7.2.13 se muestran los diagramas de experimentales Nyquist en Zview donde  $Z'$  corresponde al eje real y  $Z''$  corresponde al eje imaginario a concentraciones que van de 0 hasta 250ppm para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl.



**Figura 7.2.13.** a) Diagrama de Nyquist en  $Z_{view}$  donde  $Z'$  corresponde a  $Z_{real}$  y  $Z''$  corresponde a  $Z_{imaginaria}$  a diferentes concentraciones ajustados mediante el circuito equivalente 7.2.a, b) Diagrama de Bode. para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl a concentraciones que van desde el blanco hasta los 250ppm.

En la figura 7.2.14 se muestra 3 diagrama de Nyquist seleccionados y ajustados con el circuito equivalente de la figura 7.2.a, que consta de una resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), una resistencia a la solución ( $R_{sol}$ ) y un elemento de fase constante (CPE), estos resultados fueron ajustados con el área del electrodo de trabajo utilizado (tabla IX), las concentraciones utilizadas van de 0 hasta 250 ppm para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl.



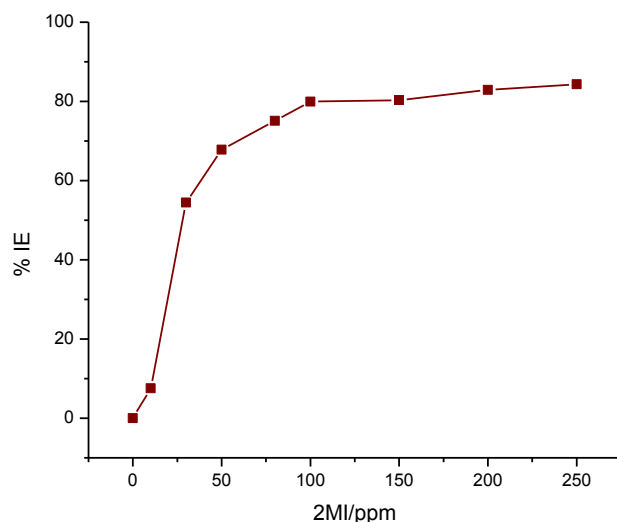
**Figura 7.2.14** Ajustes de diagramas Nyquist, blanco, 100ppm y 250 ppm para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl .

**Parámetros del sistema 2MI en acero API 5L X52 1M HCl**

CONCENTRACIÓN (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$	% Eficiencia
0	-459	1.01	26.69	2.54	0.9	-
10	-478	1.39	28.88	1.55	0.9	7.6
30	-476	1.53	58.61	1.33	0.9	54.5
50	-466	1.72	82.95	1.12	0.9	67.8
80	-468	1.79	107.22	0.97	0.9	75.1
100	-467	1.42	133.19	1.04	0.9	80.0
150	-468	1.40	135.71	0.93	0.9	80.3
200	-460	1.61	156.39	0.99	0.9	82.9
250	-462	1.45	170.13	0.91	0.9	84.3

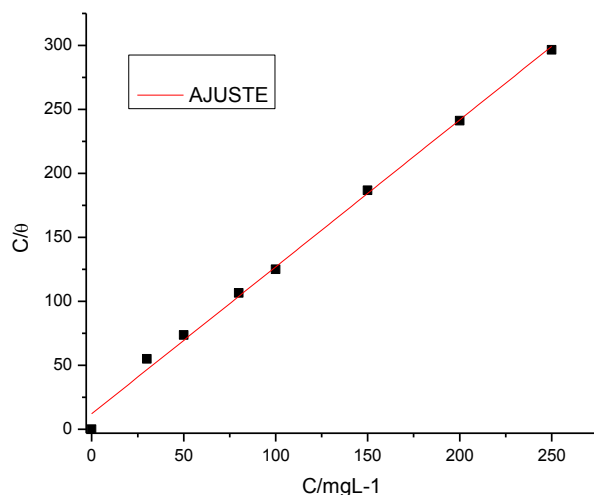
**Tabla IX.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a) del sistema API 5LX52/ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a concentraciones que van desde 0 hasta los 250ppm.

La eficiencia obtenida del sistema API 5L X52/ 1M HCl se puede observar gráficamente en la figura 7.2.15 en la que se obtuvo una eficiencia en una concentración de 100ppm con %IE del 80%.



**Figura 7.2.15.** Grafica a diferentes concentraciones 0 a 250ppm del inhibidor 2MI para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl vs % Eficiencia de inhibición.

La figura 7.2.16 Se representa los efectos de la IE bajo diferentes concentraciones del, inhibidor 2MI lo que demuestra que tiene un comportamiento lineal es decir al incrementar la concentración del inhibidor incrementa también  $C/\theta$ , esto sugiere la evaluación de la isoterma adsorción de Langmuir. Con ayuda de la tabla IX y la ecuación 7c se obtuvieron los datos para la figura 7.2.16.



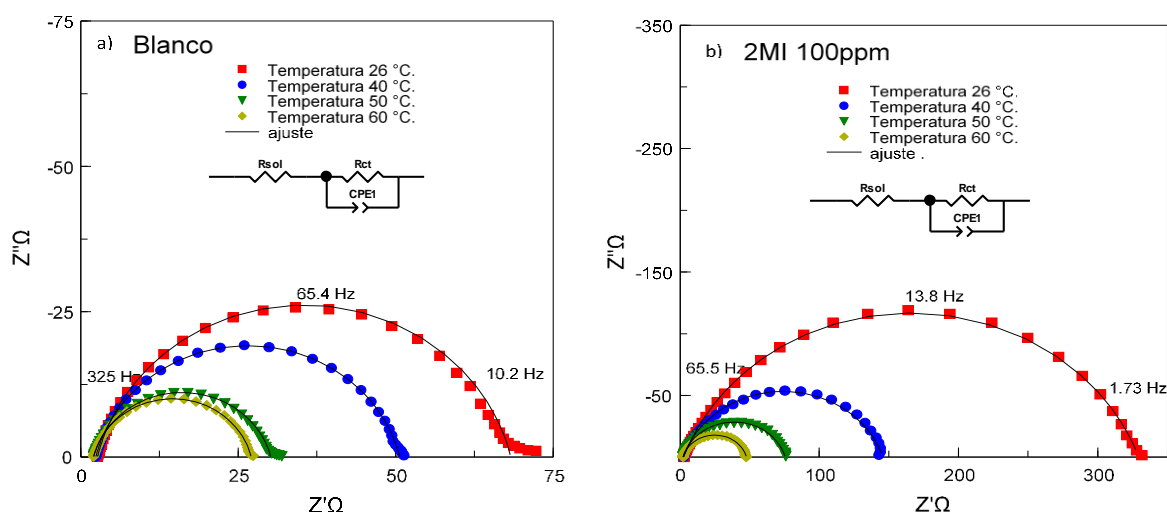
**Figura 7.2.16.** Isotherma adsorción de Langmuir del inhibidor 2MI para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl .

Los datos experimentales presentados se ajustan a las isothermas de adsorción aplicadas; el coeficiente de correlación se encontró de .9962 mientras que “k” resulto un valor de 1.1485, el parámetro de correlación es cercano a 1 lo que nos indica que el inhibidor obedece al modelo de Langmuir.

## 2MI diferentes temperaturas en el medio HCl

El medio ambiente que requieren los inhibidores para ser evaluados son diversos, es por eso que se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes temperaturas con la finalidad de estudiar qué tipo de comportamiento existe entre 2MI en HCl y la temperatura en un medio estático.

En la figura 7.2.17 se muestra los diagramas de Nyquist ajustados a diferentes temperaturas como la ambiente (26°C) y hasta los 60°C, se observa como disminuye la  $R_{ct}$  conforme aumenta la temperatura, esto se puede observar en el blanco (figura 7.2.17.a) y a concentración de 100ppm (figura 7.2.17.b.) los cuales cuentan con el mismo sistema acero API 5LX52/ 1M HCl.



**Figura 7.2.17** Diagramas Nyquist, a) blanco a diferentes temperaturas) Concentración a 100ppm de 2MI a diferentes temperaturas para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl.

Los datos obtenidos de los ajustes de los diagramas de Nyquist se encuentran en la tabla X y XI, ajustados por el área utilizada en cada prueba.

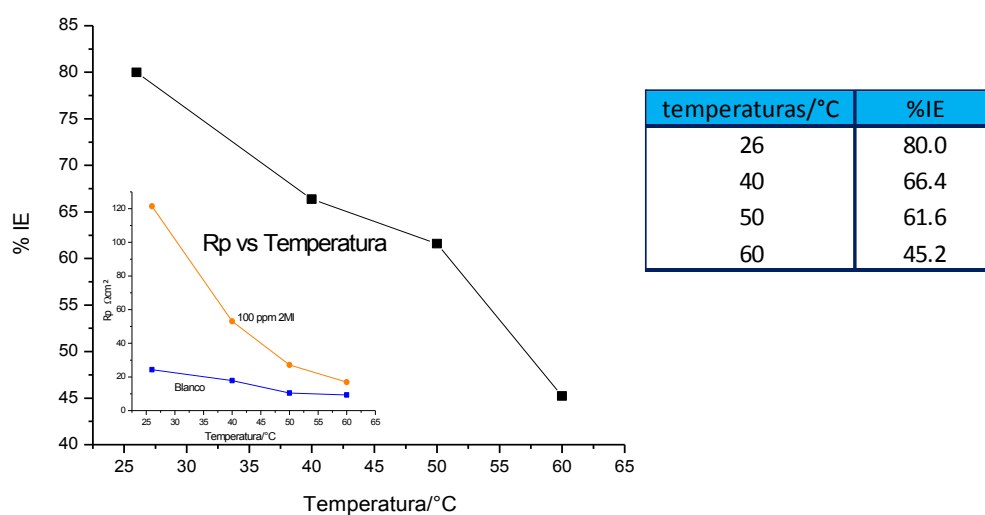
temperaturas (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
26	-459	0.98	24.30	2.50	0.9
40	-446	0.89	17.86	2.23	0.9
50	-440	0.76	10.42	2.42	0.9
60	-431	0.76	9.27	2.83	0.9

**Tabla X.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a) del sistema API 5LX52/ 1M HCl para el blanco a temperaturas que van de 26°C a 60°C.

temperaturas (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
26	-464	0.96	121.49	2.46	0.8
40	-461	0.88	53.09	2.96	0.8
50	-460	0.82	27.12	2.56	0.8
60	-453	0.79	16.92	2.78	0.8

**Tabla XI.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 a) del sistema API 5LX52/ 1M HCl a una concentración de 100ppm de 2MI a temperaturas que van de 26°C a 60°C.

La figura 7.2.18 representa los efectos del incremento de la temperatura contra el %IE, tanto en el blanco como en presencia del inhibidor, nos muestra la disminución del %IE al aumento de la temperatura.

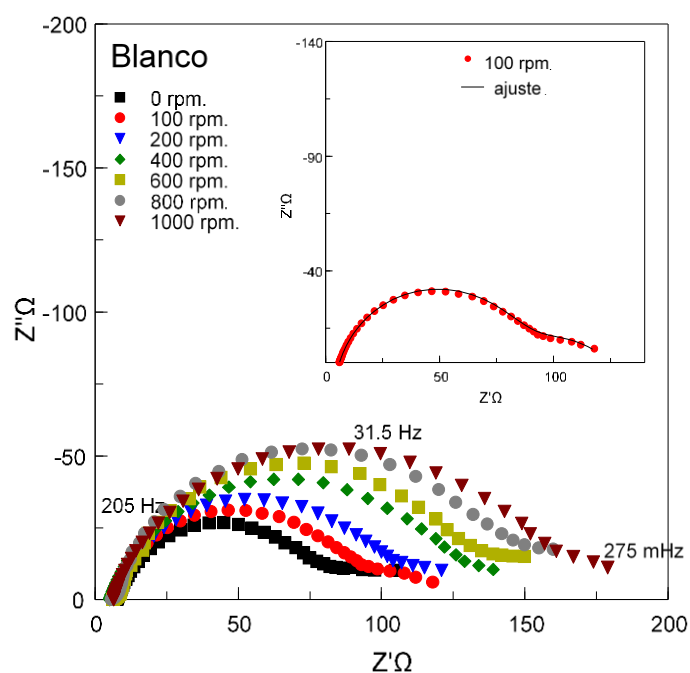


**Figura 7.2.18** Gráfica % IE vs temperatura, inserto mostrado en la figura muestra la tendencia de  $R_{\text{ct}}$  o  $R_p$  vs temperatura del sistema acero API 5LX52/ 1M HCl, blanco y 100ppm del 2MI.

## 2MI flujo laminar con EDR en el medio HCl

Se realizaron pruebas de rotación, simulando flujo laminar con ayuda del EDR en el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl, en las mejores condiciones a temperatura ambiente(26°C) y a la mejor concentración 100ppm.

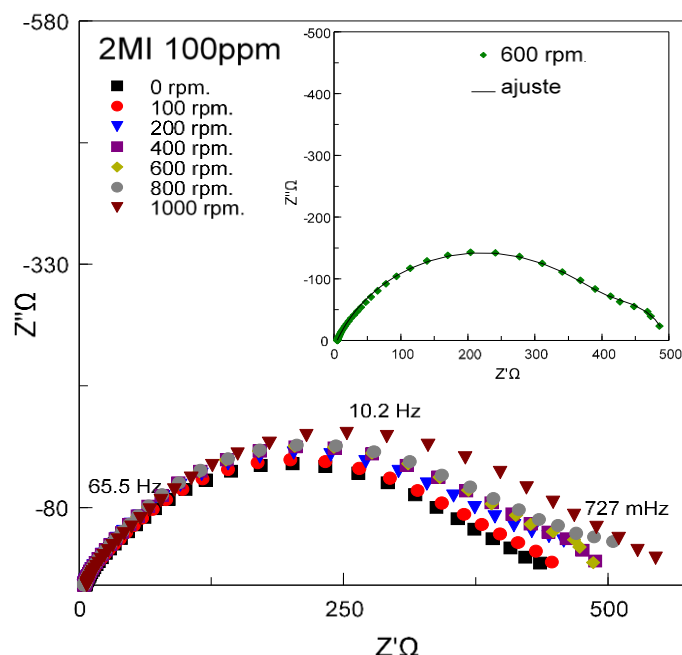
En la siguiente figura 7.2.19 se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos por medio de la técnica EIS, con parámetros de 0 rpm hasta 1000rpm para el blanco y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 100rpm. todos los gráficos de la figura 7.2.19 y figura 7.2.20 se ajustaron con el circuito de la figura 7.2 b.



**Figura 7.2.19** Diagramas Nyquist, Blanco con EDR a diferentes rpm, simulando flujo laminar, con inserto del diagrama de Nyquist ajustado con el circuito equivalente 7.2.b, a 100rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl.

La figura 7.2.20 muestran los gráficos de Nyquist a condiciones de mejor concentración de 2MI, con parámetros de 0 hasta 1000rpm y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 600rpm.





**Figura 7.2.20** Diagramas Nyquist, 2MI 100ppm a diferentes rpm con EDR y un inserto del diagrama de Nyquist ajustado con el circuito equivalentes 7.2.b, a 600rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl.

Los datos obtenidos de los ajustes de los diagramas de Nyquist se encuentran en la tabla XII y XIII, lo que es notable es que la  $R_{ct}$  aumenta con forme aumentan las rpm.

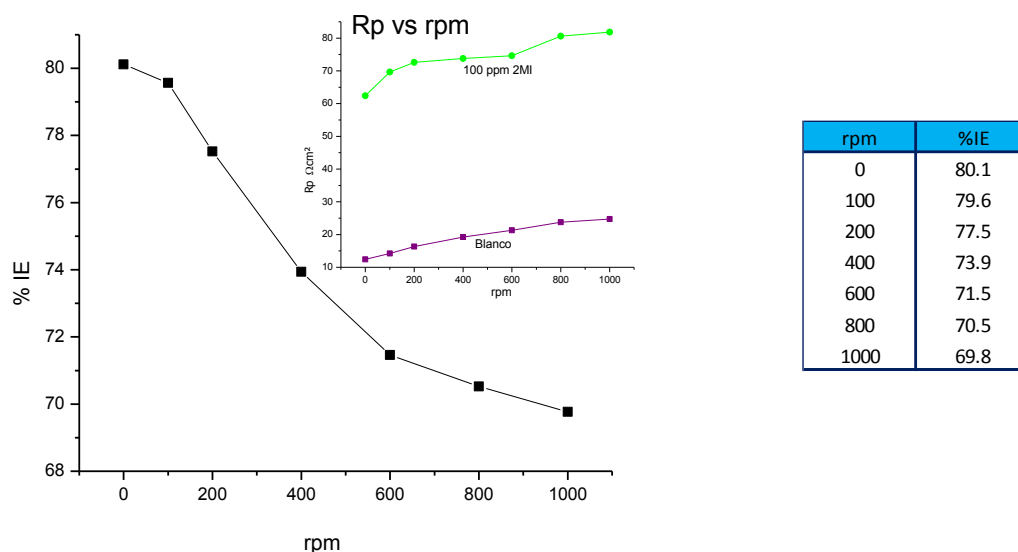
rpm	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{mol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{mol}$ $10^3 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha_{mol}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
0	-458	1.25	8.12	47.10	0.7	12.41	3.10	0.8
100	-462	1.06	7.27	48.02	0.7	14.23	3.48	0.8
200	-460	1.21	5.17	35.65	0.7	16.31	3.24	0.8
400	-460	0.89	5.53	41.67	0.7	19.23	3.06	0.8
600	-456	1.15	9.03	32.84	0.7	21.29	2.95	0.9
800	-454	1.16	9.80	38.62	0.7	23.76	4.33	0.8
1000	-453	1.10	8.07	56.21	0.7	24.74	4.85	0.8

**Tabla XII.** Parámetros obtenidos del blanco mediante un circuito de la figura 7.2 b) equivalente del sistema API 5LX52/ 1M HCl a distintas velocidades de rotación con EDR.

rpm	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{mol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{mol}$ $10^2 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^a)$	$\alpha_{mol}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^a)$	$\alpha$
0	-469	0.97	16.39	3.03	0.7	62.41	6.99	0.7
100	-463	0.95	8.09	4.92	0.7	69.66	7.19	0.7
200	-446	0.74	10.90	6.77	0.9	72.58	6.96	0.7
400	-450	0.82	12.47	4.88	0.9	73.77	6.41	0.7
600	-449	0.86	12.44	4.95	0.9	74.60	6.48	0.7
800	-453	0.69	12.51	4.66	0.7	80.61	7.88	0.7
1000	-453	0.90	14.18	4.10	0.7	81.83	6.80	0.7

**Tabla XIII.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 b) del sistema API 5LX52/ 1M HCl a una concentración de 100ppm de 2MI a distintas velocidades de rotación.

En el siguiente diagrama (figura 7.2.21) se muestran notablemente la influencia del flujo laminar en la disminución %IE, ya que en el inserto de dicha grafica se nota un aumento mucho mayor de la Rct en el blanco que con inhibidor 2MI.

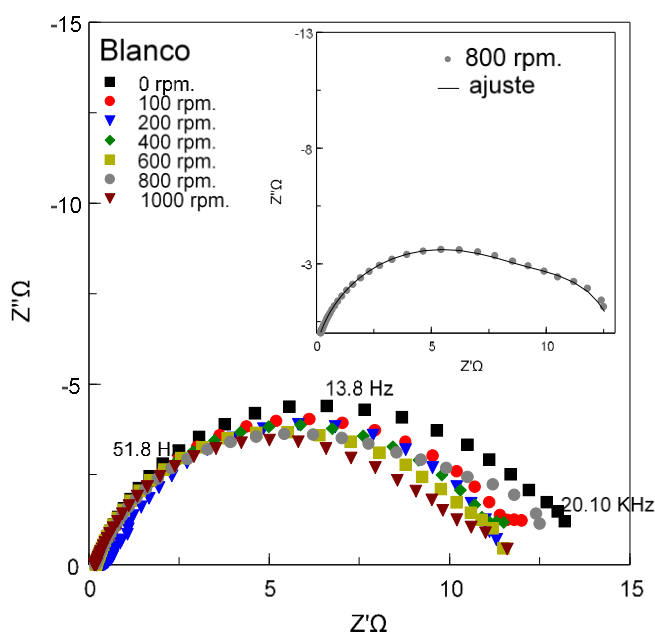


**Figura 7.2.21** Grafica influencia de flujo laminar con EDR/ % IE vs rpm, inserto mostrado en la figura muestra la tendencia de Rct o Rp vs rpm del sistema acero API 5LX52/ 1M HCl, blanco y 100ppm del 2MI.

## 2MI flujo turbulento con ECR en el medio HCl

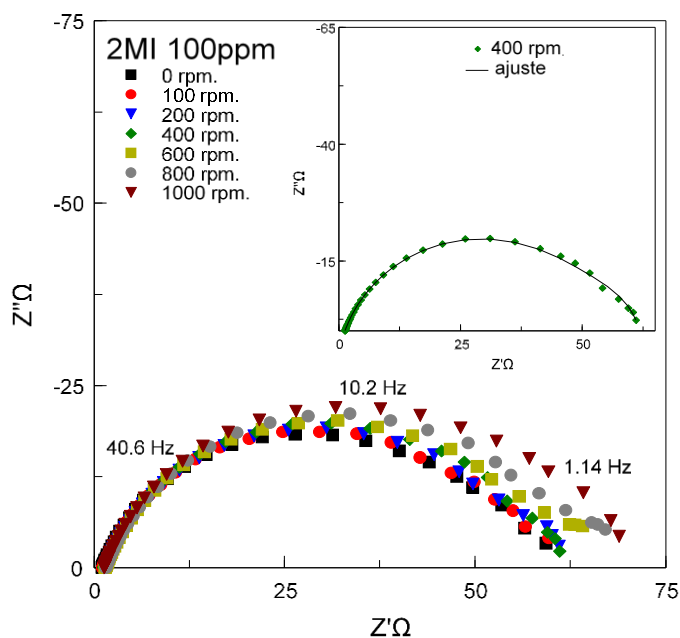
Se realizaron pruebas de rotación, simulando flujo turbulento con ayuda del ECR como electrodo de trabajo en el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl, en las mejores condiciones a temperatura ambiente(26°C) y a la mejor concentración 100ppm.

En la siguiente figura 7.2.22 se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos por medio de la técnica EIS, con parámetros de 0 hasta 1000rpm para el blanco y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 800rpm. todos los gráficos de la figura 7.2.22 y figura 7.2.23 se ajustaron con el circuito de la figura 7.2 b.



**Figura 7.2.22** Diagramas Nyquist, Blanco con ECR a diferentes rpm simulando flujo turbulento, con inserto del diagrama de Nyquist ajustado con el circuito equivalente 7.2.b, a 800rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl

La figura 7.2.23 muestran los gráficos de Nyquist a una concentración de 100ppm de 2MI con parámetros de 0 hasta 1000Rpm y con un inserto seleccionado del diagrama de Nyquist con ajuste a 1000Rpm, estos diagramas se ajustaron con el circuito de la figura 7. 2.b.



**Figura 7.2.23** Diagramas Nyquist, 2MI a 100ppm trabajado con ECR como electrodo de trabajo, a diferentes rpm simulando flujo turbulento, con inserto del diagrama de Nyquist ajustado con el circuito 7.2.b, a 400rpm en el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl

Los datos obtenidos de los ajustes de los diagramas de Nyquist se encuentran en la tabla XIV y XV (ajustados por el área del ECR), se aprecia que la  $R_{ct}$  disminuye en el blanco al aumentar el Rpm contrario a lo que pasa con el sistema con inhibidor esto indica que al tener en el sistema flujo turbulento aumenta el %IE de la molécula.

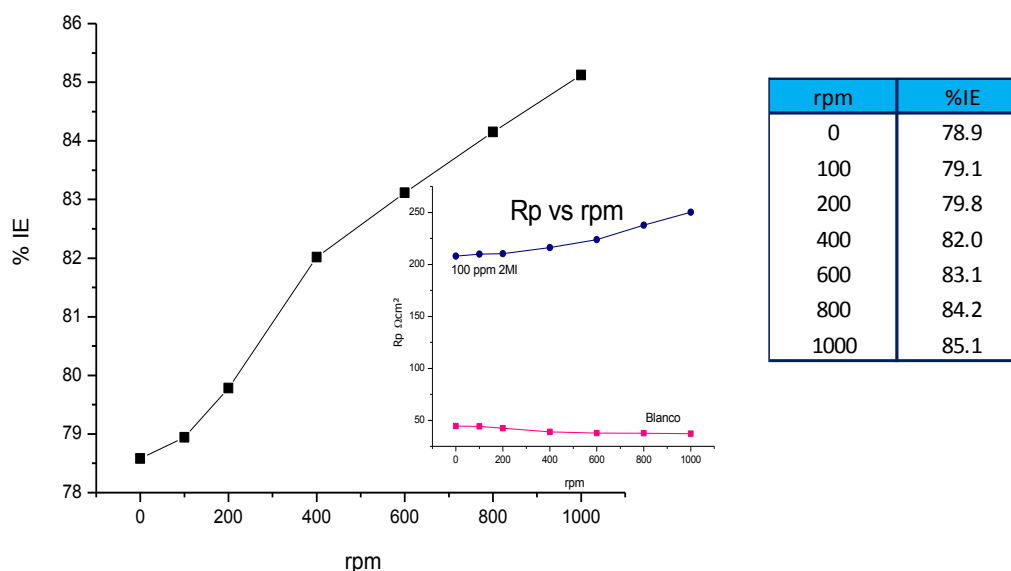
rpm	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{mol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{mol}$ $10^3 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha_{mol}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ $10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha)$	$\alpha$
0	-468	0.77	8.48	1.17	0.8	44.53	5.78	0.8
100	-466	0.89	9.29	5.58	0.7	44.21	7.08	0.8
200	-467	0.97	11.71	4.52	0.7	42.51	6.70	0.8
400	-466	0.73	7.27	6.20	0.8	38.88	6.14	0.8
600	-464	0.85	7.67	6.10	0.9	37.79	4.94	0.8
800	-463	4.72	12.11	9.81	0.8	37.67	5.57	0.8
1000	-463	0.73	7.67	9.75	0.8	37.23	5.81	0.8

**Tabla XIV.** Parámetros obtenidos del blanco mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 b) del sistema API 5LX52/ 1M HCl a distintas velocidades de rotación.

rpm	$E_{corr}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{mol}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$Q_{mol}$ $10^3(\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha)$	$\alpha_{mol}$	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$Q$ $10^4(\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha)$	$\alpha$
0	-478	4.32	24.63	0.32	0.9	207.93	2.97	0.8
100	-476	4.40	23.13	5.36	0.8	209.95	1.88	0.8
200	-475	5.65	32.70	9.52	0.8	210.31	2.02	0.8
400	-468	4.85	28.10	8.40	0.9	216.21	1.96	0.8
600	-466	5.65	27.82	8.97	0.8	223.80	1.91	0.8
800	-463	6.06	26.85	10.50	0.8	237.69	1.84	0.8
1000	-462	5.25	27.50	4.50	0.9	250.24	1.57	0.8

**Tabla XV.** Parámetros obtenidos mediante un circuito equivalente de la figura 7.2 b) del sistema API 5LX52/ 1M HCl a una concentración de 100ppm de 2MI a distintas velocidades de rotación.

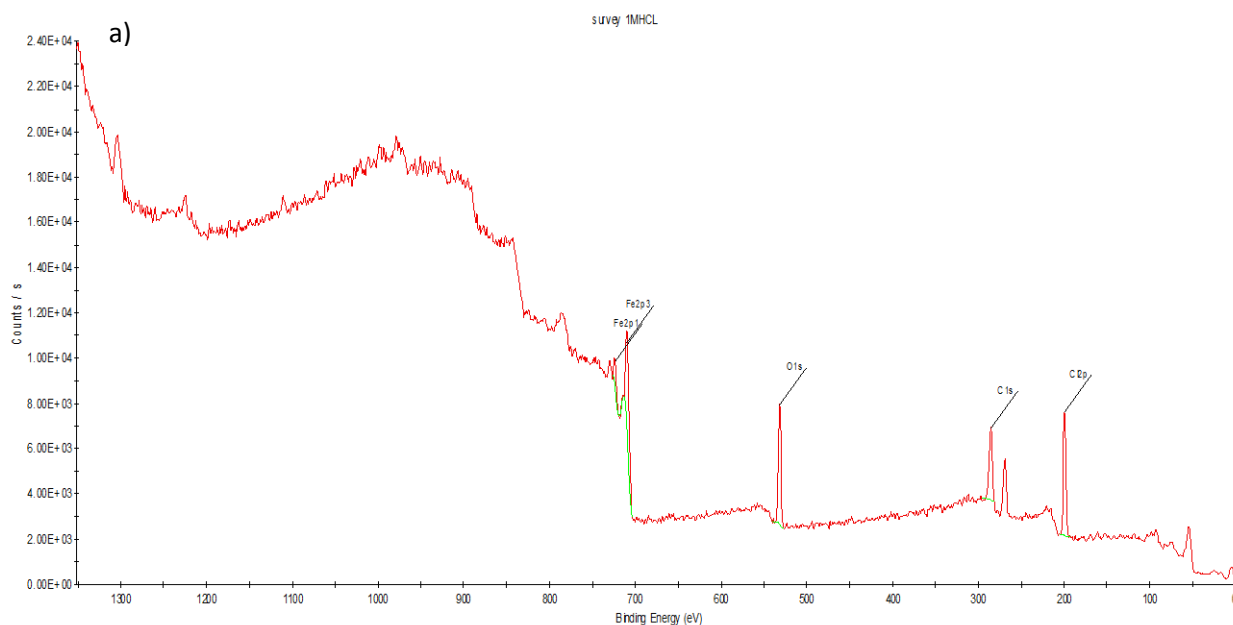
En el siguiente diagrama (figura 7.2.24) se muestran notablemente la influencia del flujo turbulento en el aumento del %IE, nos muestra un aumento del 85.1%, esto quiere decir que el flujo turbulento promueve la difusión de moléculas inhibidora 2MI y el efecto de inhibición es mejorado. En el inserto de dicha grafica se nota un aumento mucho mayor de la  $R_{ct}$  a lo contrario que pasa con el blanco el cual la  $R_{ct}$  disminuye.

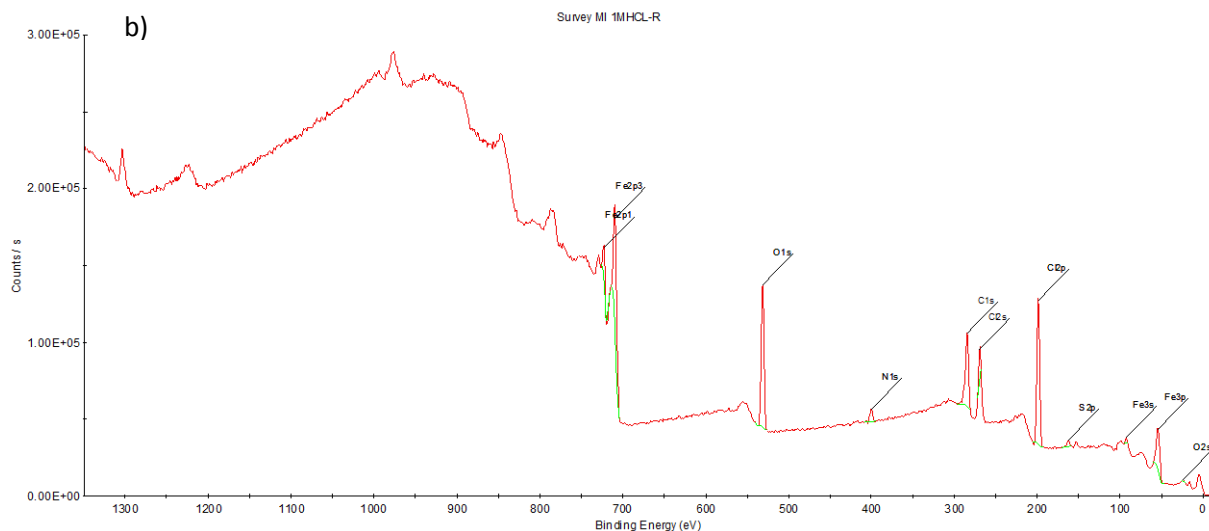


**Figura 7.2.24** Gráfica influencia de flujo turbulento con ECR/ Rpm vs % IE, inserto mostrado en la figura muestra la tendencia de  $R_{ct}$  o  $R_p$  vs  $R_{pm}$  del sistema acero API 5LX52/ 1M HCl, blanco y 100ppm del 2MI.

### 7.3 XPS EN Fe METALICO PARA LA MOLECULA 2MI

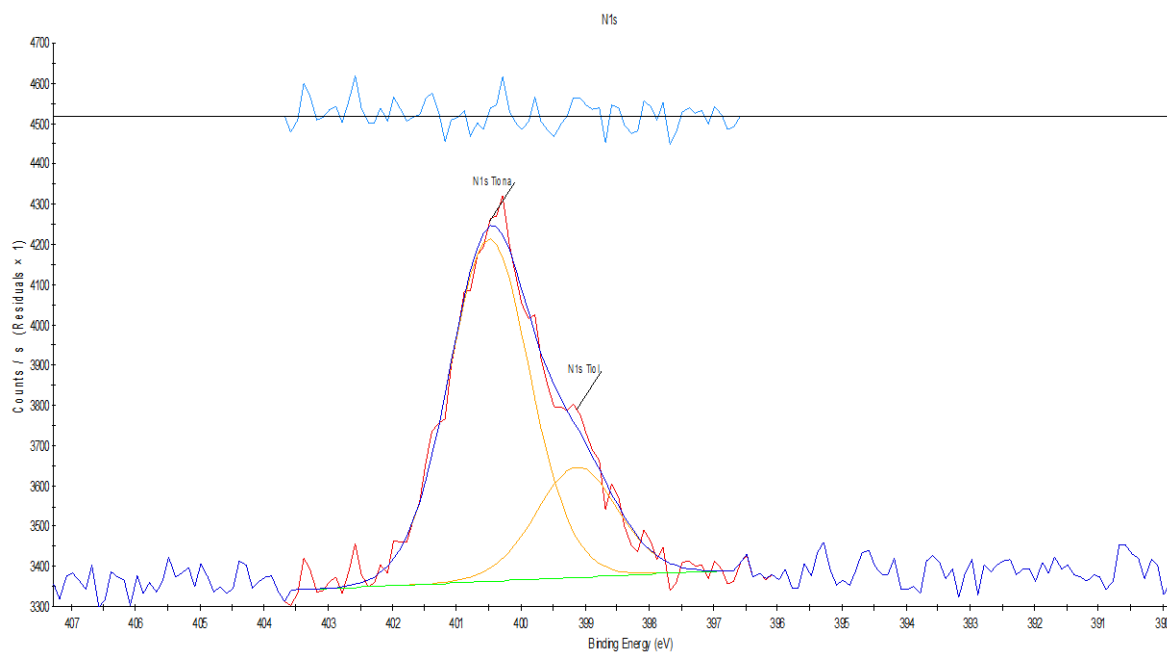
La composición química de la superficie metálica de Fe con y sin inhibidor se muestra en la Figura 7.3.1 a y 7.3.1 b respectivamente. Se puede observar que en ambos espectros existen prominentes señales de Fe (2p), O (1s), C (1s) y Cl (2p). El O es debido a una oxidación en la superficie, más especies que se adsorben y el C es una contaminación y parte de la composición de la molécula MI. El Cl es un remanente de la solución y posibles formaciones de cloruros de hierro. La principal diferencia entre los dos espectros es la presencia de S (2p) y N (1s) en la muestra de Fe metálico con 100 ppm de 2MI, ya que la composición química de este es  $C_3H_4N_2S$ . Este resultado sugiere la adsorción del 2MI en la superficie metálica para inhibir la corrosión, que coincide con los resultados descritos en la parte electroquímica.



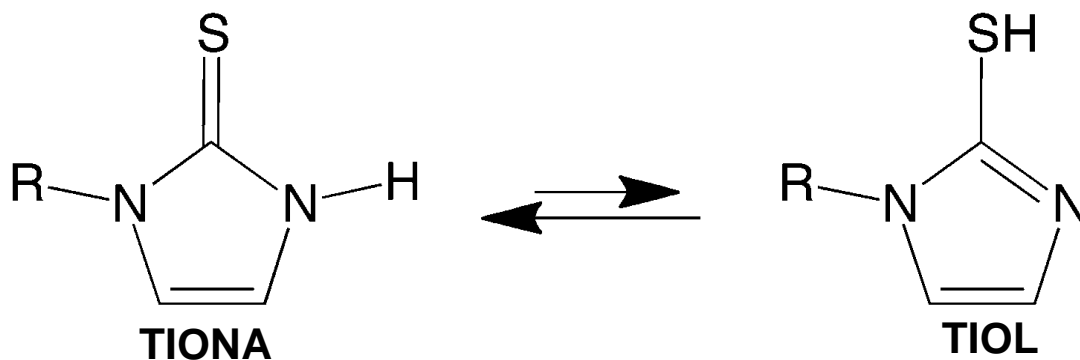


**Figura 7.3.1** XPS espectro ( $h\nu=1486.6$  eV) de Fe metálico subsecuente a la inmersión de 1M HCl a) sin y b) con 100 ppm de inhibidor 2MI durante 24h.

El espectro de alta resolución de N1s, figura 7.3.2, muestra dos picos correspondientes a dos especies químicas de 2MI. Estas dos señales corresponden a los tautómeros de 2MI como se muestra en la figura 7.3.3, esta figura muestra la forma tiol y tiona, que corresponden a las señales de 399 eV y 400 eV respectivamente en la figura 7.3.2.

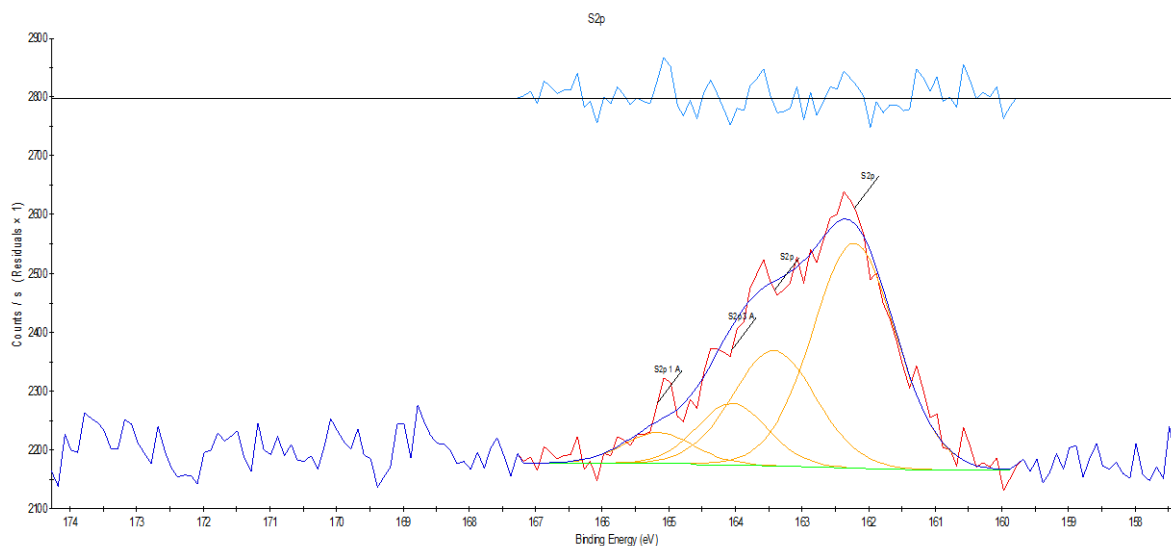


**Figura 7.3.2** XPS espectro de alta resolución del nivel energético N1s ( $h\nu=1486.6$  eV) de Fe metálico subsecuente a la inmersión de 1M HCl a 100 ppm de inhibidor 2MI durante 24h.



**Figura 7.3.2** Formas tautoméricas del 2MI.

El espectro de alta resolución de S 2p figura 7.3.4 se ajustó con dos dobletes con espin-orbital  $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ . Estas dos señales son asociadas a la adsorción del 2MI al Fe metálico, la señal en 162.2 eV es más atribuible al interacción del enlace tiol con el hierro [27] y la señal en 164 eV se puede atribuir únicamente a la molécula tiol R-SH.[28].



**Figura 7.3.4.** XPS espectro de alta resolución del nivel energético S 2p ( $h\nu=1486.6$  eV) de Fe metálico subsecuente a la inmersión de 1M HCl con 100 ppm de inhibidor 2MI durante 24h.

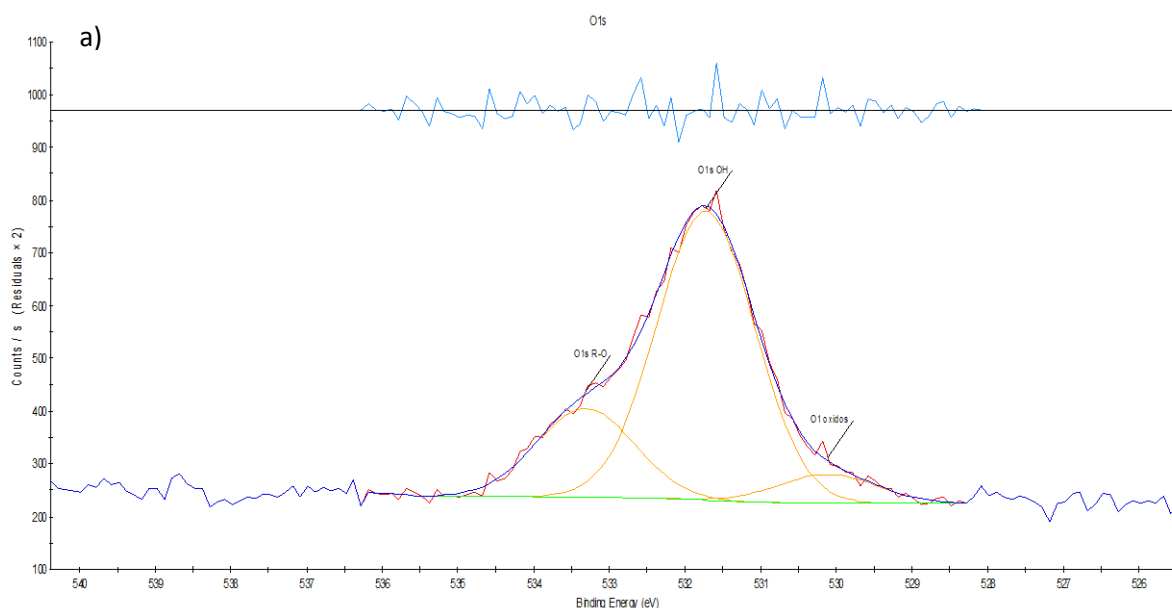
En la figura 7.3.5 se observa el XPS espectro de alta resolución de O1s correspondiente al sistema Fe metálico sumergido en 1MHCl a) y con 100 ppm de MI en el mismo ácido b). Se observa claramente que cuando el Fe metálico está en un medio ácido se observan tres señales correspondientes a tres especies químicas



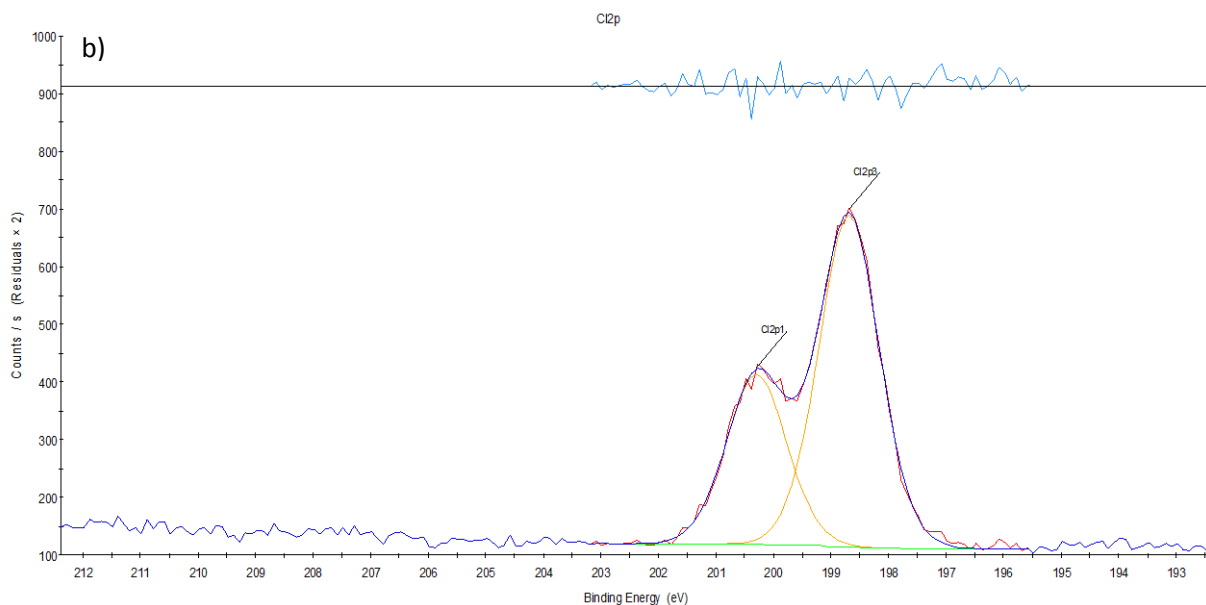
de oxígeno. La especie química que aparece en 530.1 eV corresponde a la formación de óxidos ( $O^{2-}$ )[29], a 531.7 eV nos indica presencia de hidróxidos ( $OH^-$ ) [30] y 533 eV son especies adsorbidas en la superficie o adventicias[26].

Sin embargo, cuando se utiliza el 2MI como inhibidor en medio ácido el Fe metálico únicamente presenta especies de  $OH^-$  y  $R-O$  lo que indica que inhibe la formación de óxidos  $O^{2-}$ , Figura 7.3.5b.

En la figura 7.3.6 se observa el XPS espectro de alta resolución de Cl 2p correspondiente al sistema Fe metálico sumergido en 1M HCl a) y con 100 ppm de 2MI en el mismo ácido b). El espectro de alta resolución de Cl 2p figura 7.3.6 se ajustó con un doblete con espín-orbital  $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ , esta señal sugiere la formación de aniones como  $Cl^-$ . Con y sin inhibidor no existe diferencia en la formación de especies lo que nos hace confirmar que es el remanente de la solución.



**Figura 7.3.5.** XPS espectro de alta resolución del nivel energético O 1s ( $h\nu=1486.6$  eV) de Fe metálico subsecuente a la inmersión de 1M HCl sin a) y con b) 100 ppm de inhibidor 2MI durante 24h.



**Figura 7.3.6.** Espectro de alta resolución del nivel energético Cl 2p ( $h\nu=1486.6$  eV) de Fe metálico subsecuente a la inmersión de 1M HCl sin a) y con b) 100 ppm de inhibidor 2MI durante 24h.

Para este sistema no se presenta el XPS espectro de Fe 2p debido a que no se cuenta con una cámara de guantes cuyos niveles de humedad son bajos como en trabajos anteriores, donde se estudia el fenómeno de corrosión [31]. Por lo tanto, los espectros de Fe 2p aquí obtenidos no emiten resultados reales de las especies de Fe, esto se entiende porque la técnica de XPS al ser una técnica superficial es muy sensible a las contaminaciones de la atmosfera.

## 7.4 MICROGRAFIAS SEM

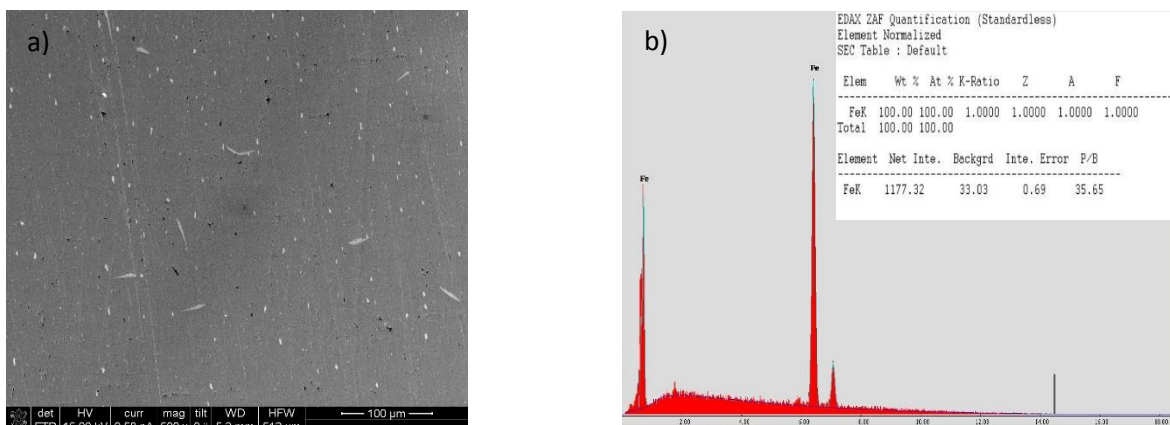
Las micrografías del microscopio electrónico de barrido fueron hechas sin la adición del inhibidor 2MI y con la adición del inhibidor 2MI, en el sistema **API 5L X52/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** , **API 5L X52/1M HCl**, **API 5L X52/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C** y **API 5L X52/1M HCl a 60 °C** con un tiempo de inmersión de 144 horas.

En la figura 7.4.1 y 7.4.6 se puede observar las condiciones en la que el acero API 5L X52 se encuentra antes de ser inmerso en los medios acuosos y en el análisis EDX se muestra que solo hay un pico de Fe como componente principal.

En las siguientes micrografías se puede notar que el acero inmerso en 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con inhibidor figura 7.4.2, tiene una apariencia muy distinta a la del sistema sin inhibidor 2MI figura 7.4.3. el tipo de corrosión que aparece en las micrografías es generalizado, también se puede observar en EDX que los componentes como el O y el S están presentes en distintos porcentajes respectivamente, lo que sugiere que la molécula 2MI ha inhibido la formación de los productos de corrosión. Las figuras 7.4.4 y 7.4.5 se observa cómo afecta la temperatura en la superficie del metal y tiene notable diferencia con las figuras anteriores, temperatura utilizada con la menor eficiencia de inhibición.

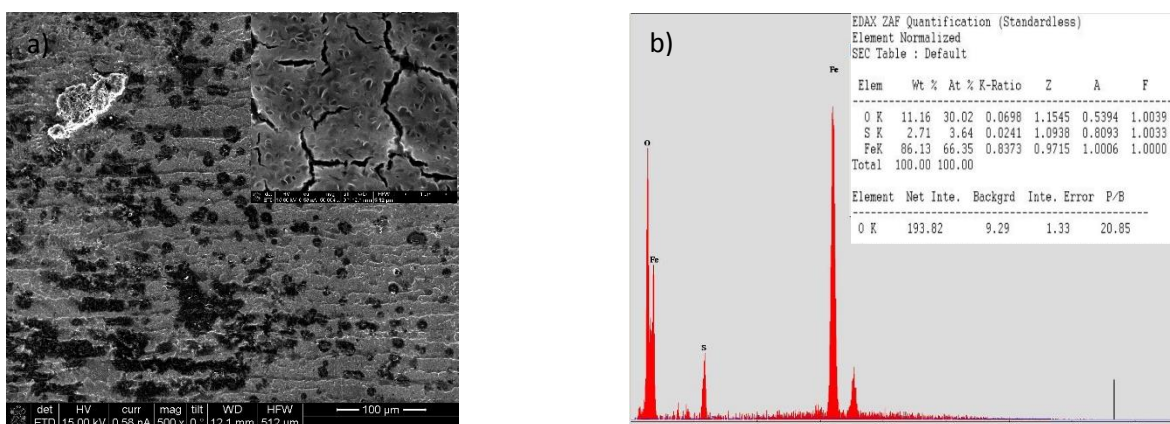
Las figura 7.4.7 y 7.4.8 muestran la superficie del acero después de ser inmerso en 1M HCl con y sin inhibidor, se puede observar que en ambos casos hay picaduras en la mayor parte de la superficie, también se observa que la corrosión no es uniforme en la superficie del acero, en EDX se observa la presencia de Cl y O en grandes porcentajes, además de que el %IE en 1M HCl fue menor comparado con %IE en 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las figuras 7.4.9 y 7.4.10 se observa cómo afecta la temperatura en la superficie del acero API 5L X52, nos muestra que la superficie tiene un notable deterioro ya que la en la temperatura de 60°C es la temperatura en la cual se obtuvo menor eficiencia de inhibición a su mejor concentración.

## SISTEMA API 5L X52

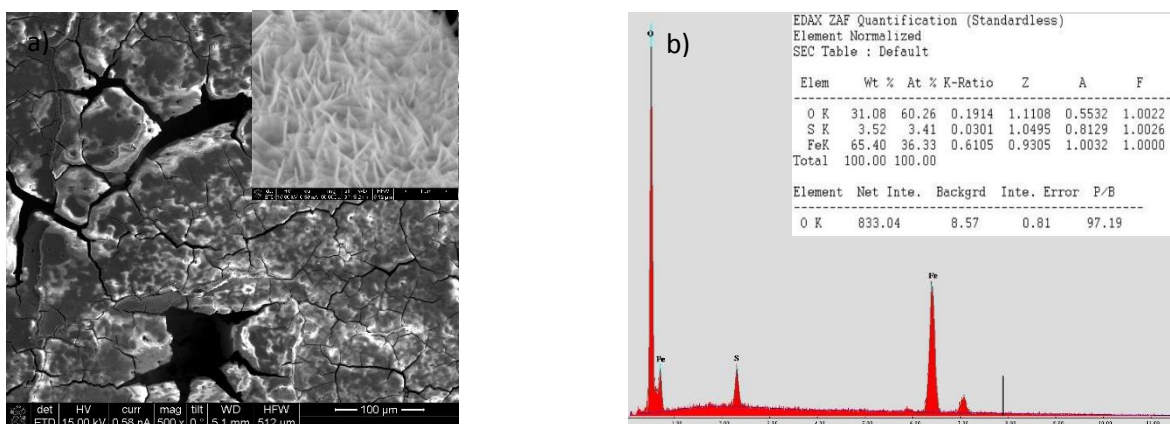


**Figura 7.4.1 a)** Micrografía SEM a 500X, acero API 5L X52 antes de las pruebas electroquímicas. **b)** EDX.

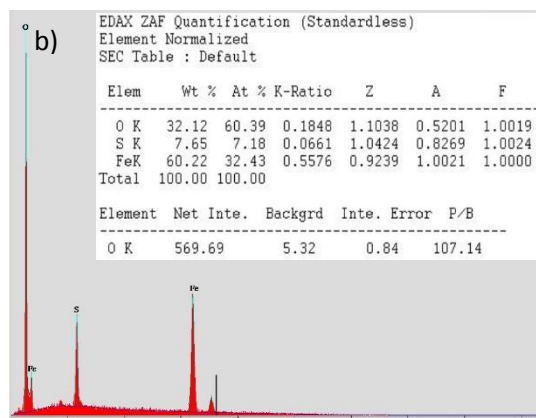
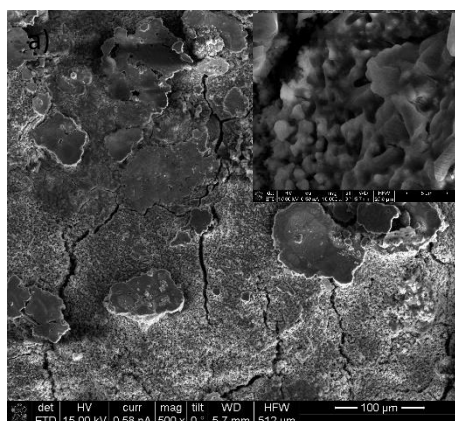
## SISTEMA API 5L X52/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



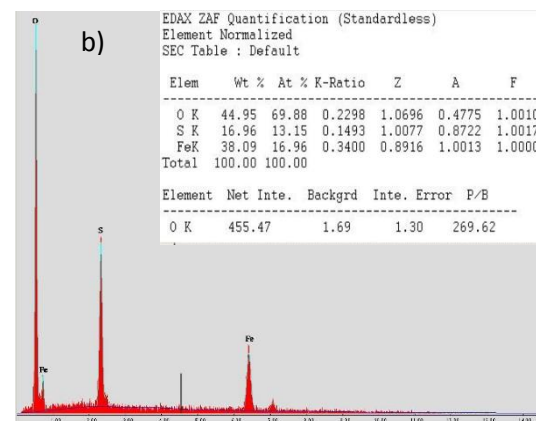
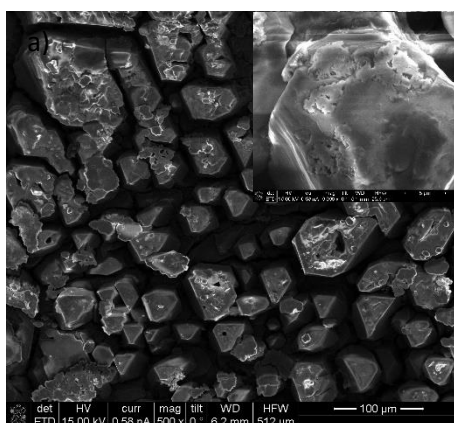
**Figura 7.4.2 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 50 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 100ppm del 2MI. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 100ppm.



**Figura 7.4.3 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 50 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



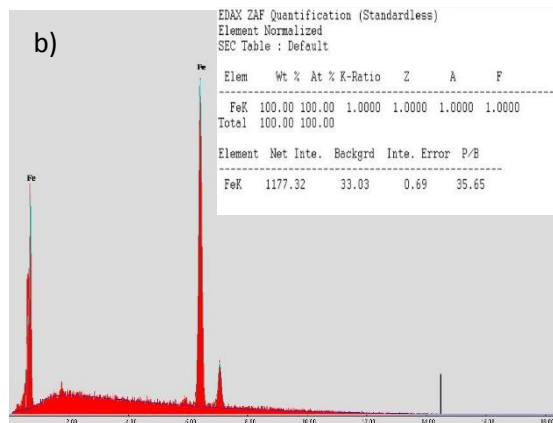
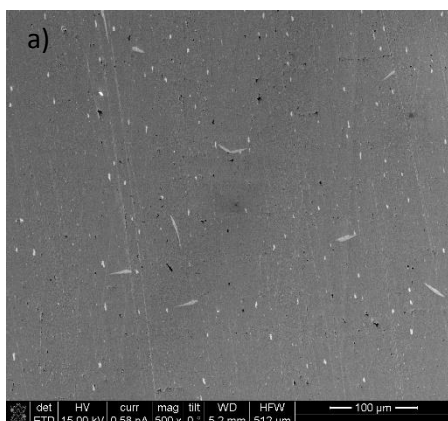
**Figura 7.4.4 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 10 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C con concentración 100ppm de 2MI. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C con concentración 100ppm 2MI.



**Figura 7.4.5 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 10 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C con concentración 100ppm 2MI.

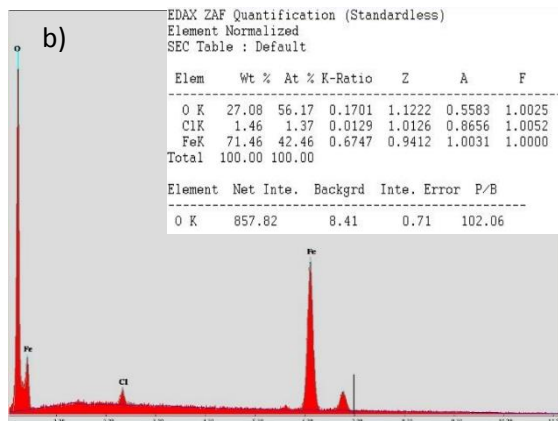
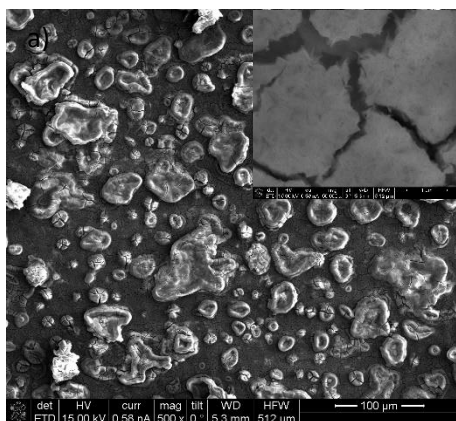


## SISTEMA API 5L X52

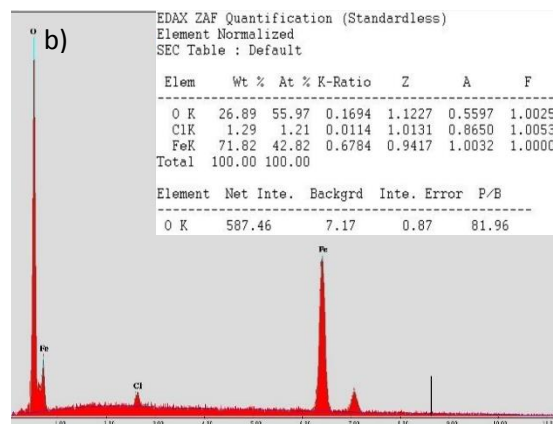
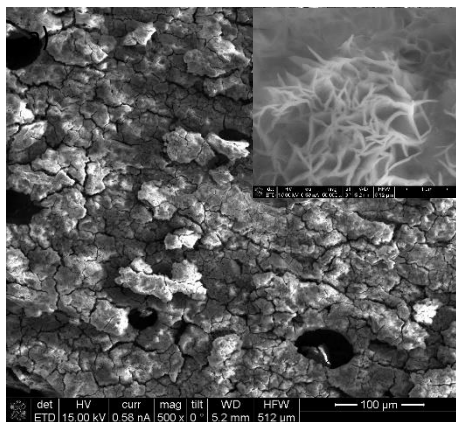


**Figura 7.4.6 a)** Micrografía SEM a 500X, acero API 5L X52 antes de las pruebas electroquímicas. **b)** EDX acero API 5L X52 antes de las pruebas electroquímicas

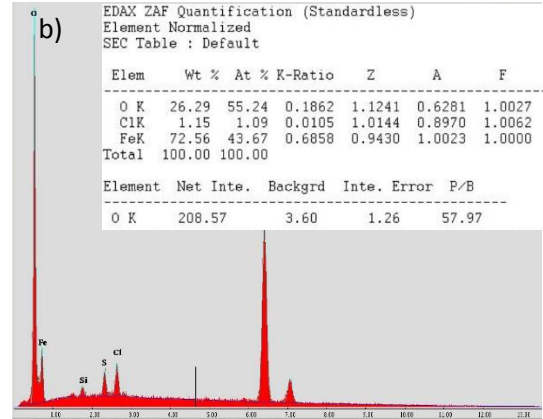
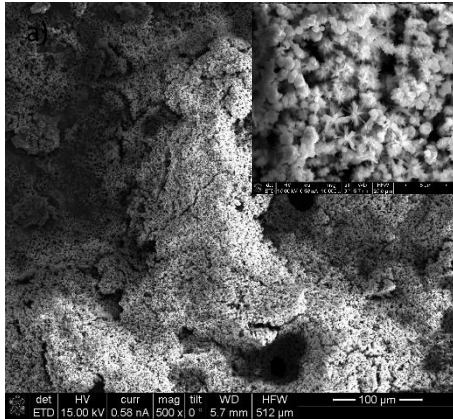
## SISTEMA API 5L X52/1M HCl



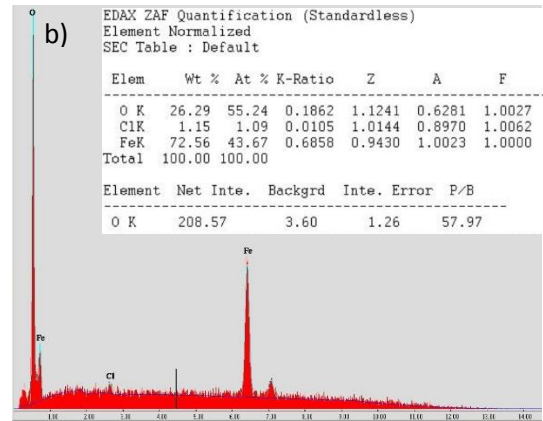
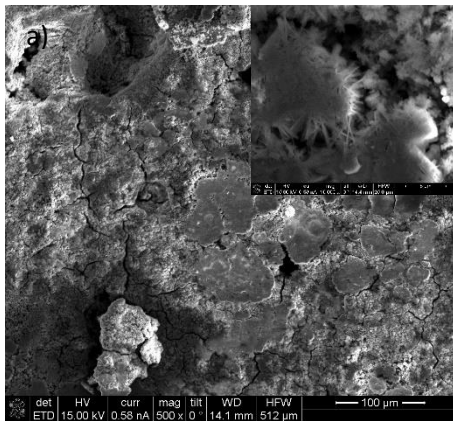
**Figura 7.4.7 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 50 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl a 100ppm del 2MI. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl a 100ppm.



**Figura 7.4.8 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 50 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl.



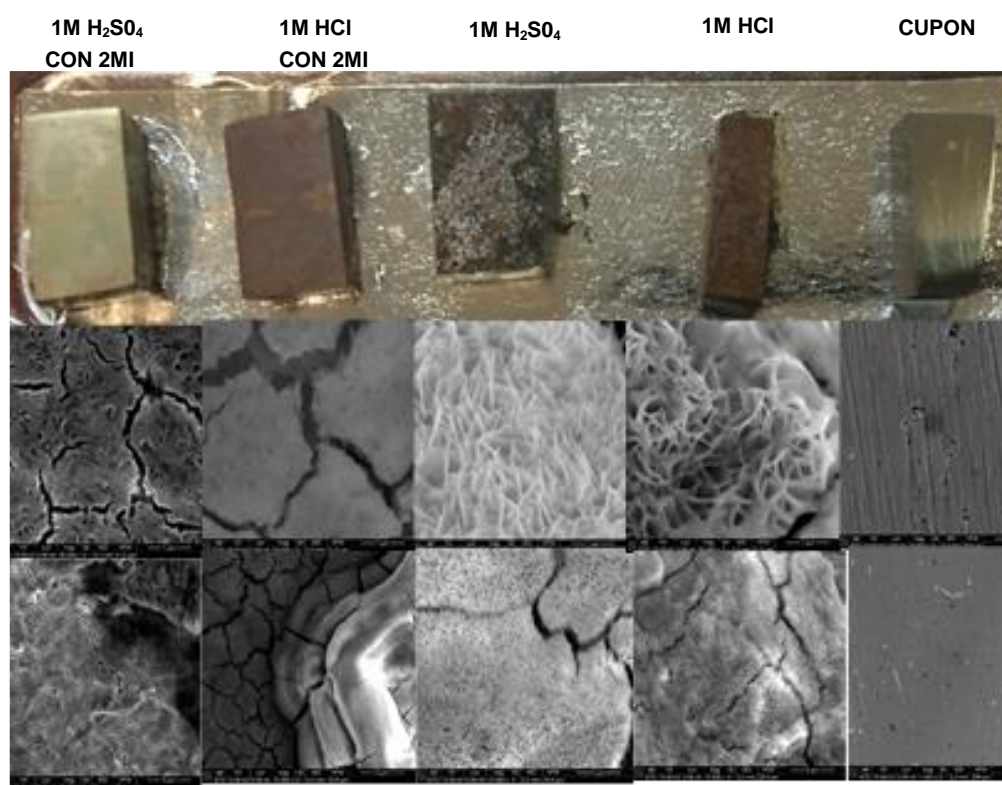
**Figura 7.4.9 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 10 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl a 60°C con concentración 100ppm de 2MI. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl a 60°C con concentración 100ppm 2MI.



**Figura 7.4.10 a)** Micrografía SEM a 500X con inserto de 10 000X del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl a 60°C con concentración 100ppm de 2MI. **b)** EDX del sistema acero API 5L X52/ 1M HCl a 60°C con concentración 100ppm 2MI.

La figura 7.4.11, muestra los cupones sometidos a las pruebas en soluciones acuosas, con un tiempo de inmersión de 144 horas, se puede apreciar una diferencia entre los cupones con inhibidor y los cupones sin inhibidor siendo estos últimos los más deteriorados de esta prueba, debajo de cada cupón de muestran las imágenes SEM descritas anteriormente a diferentes magnitudes.

### CUPON API 5L X52 Y CUPONES API 5L X52 EN MEDIOS ACIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE

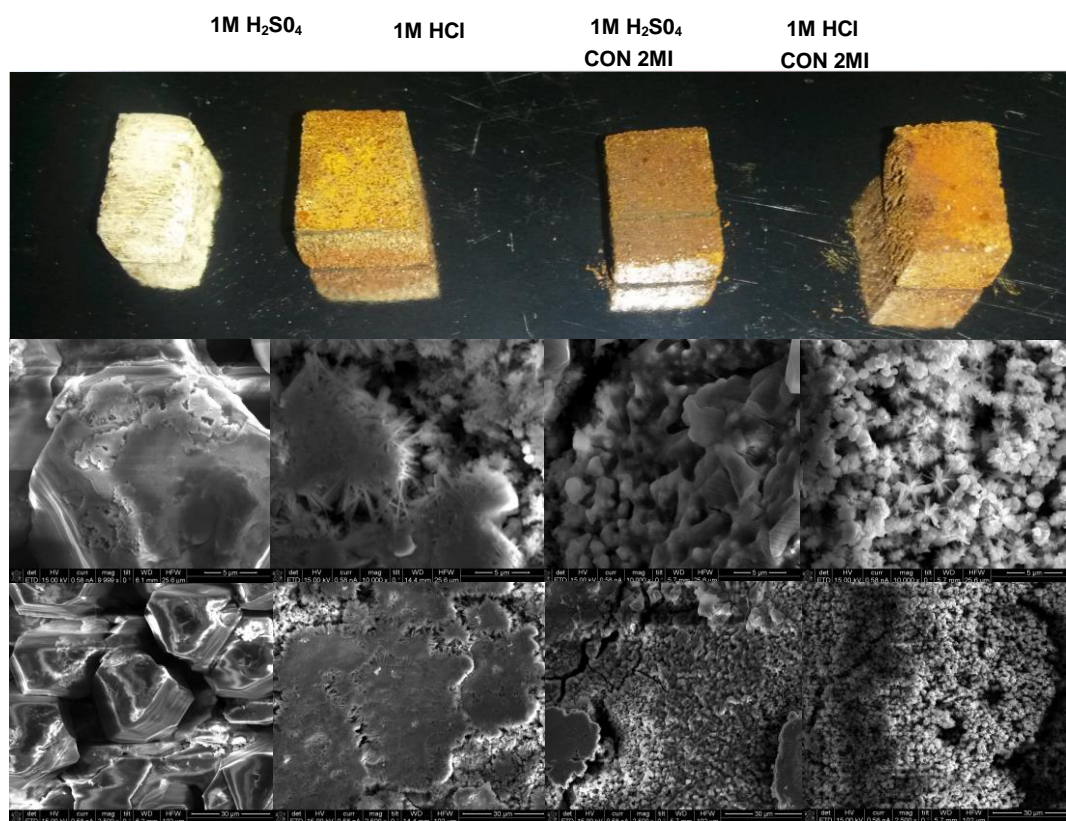


**Figura 7.4.11 a)** Cupones de acero API 5L X52 antes de realizar SEM. **b)** Micrografía SEM de 2 500X y 50 000X



La figura 7.4.12, muestra los cupones sometidos a las pruebas electroquímicas en soluciones acuosas y a temperatura de 60°C, con un tiempo de inmersión de 144 horas, es notorio el deterioro que tienen los cupones ya que la temperatura a las cuales estuvieron inmersas muestra menor %IE en 1M HCl 45.2% y 85.2% en 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente, también se puede apreciar una diferencia entre los cupones de la figura 7.4.11, ya que estas últimas se encuentran en mejores condiciones que las de temperatura. En la parte de abajo de cada cupón se muestran las imágenes SEM descritas anteriormente a diferentes magnitudes.

### CUPONES API 5L X52 EN MEDIOS ACIDOS A TEMPERATURA DE 60°C.



**Figura 7.4.12 a)** Cupones de acero API 5L X52 antes de realizar SEM. **b)** Micrografía SEM de 2 500X y 10 000X.

## 8. CONCLUSIONES

El planteamiento de este trabajo en la evaluación de los inhibidores 2CIFC6 y 2MI, se pudo verificar a través de técnicas electroquímicas, las eficiencias de inhibición a distintas concentraciones de cada inhibidor, temperaturas y flujo hidrodinámico para la molécula 2MI, se puede conocer el mecanismo de acción de las moléculas en medio ácido.

La molécula 2CIFC6 posee propiedades de inhibición a la corrosión en 0.5M HCl, pero no tiene un buen porcentaje de inhibición por concentración ya que obtuvo una eficiencia de 77.6 % con una concentración de 200ppm, es por eso que no se consideró realizar estudios posteriores.

La eficiencia del inhibidor 2MI aumenta, al incrementar la concentración, donde la mejor eficiencia para sus estudios posteriores se encontró en 100ppm con una eficiencia del 91% en el sistema API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y una eficiencia del 80% para el sistema API 5L X52/ 1M HCl, el mecanismo de inhibición en la superficie del metal inmerso en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl es de adsorción ya que al realizar un análisis del proceso de adsorción de la isoterma de Langmuir, nos indica que es un tipo de adsorción por afinidad. Las imágenes de microscopía de electrónico de barrido revelan la interacción de la molécula 2MI con la superficie del acero y en las imágenes de EDX se puede observar la disminución del oxígeno cuando la molécula 2MI interactúa en el sistema. También en EDX se puede corroborar que el porcentaje de oxígeno es mayor en 2MI/HCl que en 2MI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> esto es porque la mayor eficiencia se obtuvo en el sistema API 5L X52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El efecto en la temperatura que tiene 2MI 60 °C, muestra que la eficiencia de inhibición disminuye en ambos sistemas, lo que indica que en condiciones de temperatura la molécula no toma la función de un buen inhibidor de la corrosión.

El efecto en condiciones hidrodinámicas para ambos sistemas muestra tendencias similares, en simulación de flujo laminar la eficiencia de inhibición disminuye, esto se debe a la  $R_{ct}$ , ya que en el blanco aumenta en gran escala y con inhibidor el aumento de la  $R_{ct}$  es muy poco.

En flujo turbulento los sistemas API 5L X52/ 1M  $H_2SO_4$  y API 5L X52/ 1M HCl tiende a arrojar tendencias similares ya que en ambos casos la eficiencia de inhibición aumenta, este comportamiento está asociado con el hecho de que el flujo turbulento favorece la difusión de las moléculas del inhibidor de la mayor parte de la solución hacia la superficie del electrodo.

- La inhibición implica la adsorción de la molécula 2MI en la superficie del acero API 5L X52.
- El ajuste de la isoterma de Langmuir nos indica que la molécula tiene un tipo de adsorción por afinidad.
- EIS nos permitió realizar ajustes de los diagramas de Nyquist, demostrando la adsorción de la molécula y la rugosidad está presente en la superficie sólida del acero.
- Las micrografías SEM ofrecen una comparación de la superficie después de las pruebas electroquímicas y el contraste de la efectividad de la molécula 2MI.
- Los resultados de XPS muestran que el 2MI actúa como inhibidor de la corrosión de Fe en medio ácido actuando en dos formas tautoméricas como tiol y tiona, esto sugiere que el 2MI es adsorbido directamente en el Fe metálico.

## Referencias

- [1] R. Vásquez-Medrano, (2015 noviembre 27), *Corrosión produce pérdidas millonarias al PIB de México y el mundo*. Recuperado de: <http://www.monitoruniversitario.com.mx/de-ultima-hora/corrosion-produce-perdidas-millonarias-al-pib-de-mexico-y-el-mundo/>.
- [2] K Escoe, *Piping and Pipelines Assessment Guide*, Gulf Professional Publishing, 2006. p.1-5.
- [3] C.J. Cembrero, *Ciencia y tecnología de materiales: problemas y cuestiones*, Pearson Educación, 2005. p.75.
- [4] F.J. Gonzales, *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Editorial CSIC - CSIC Press, 1989. p.414.
- [5] T.A. Geissman, *Principios de química orgánica*, Reverte 1973. p.788-789.
- [6] R. Álvarez-Bustamante, G. Negrón-Silva, M. Abreu-Quijano, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, A. Cuan, M. Palomar-Pardavé. *Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels*, *Electrochemical Acta* 2009 (54): p. 5393–5399.
- [7] M.E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca. *Corrosion control in steel pipelines, Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2015 (35): p. 19 - 28.
- [8] Ávila Mendoza y colaboradores, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión* (Obra realizada por la UEI de Corrosión y Protección del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas bajo la coordinación de José A. Gonzáles Fernández. ISBN.: 84-00-05670-1.
- [9] F. Cesáreo Gómez de León Hijes, D.J. Alcaraz Lorente, *Manual básico de corrosión para ingenieros*. EDITUM 2004.

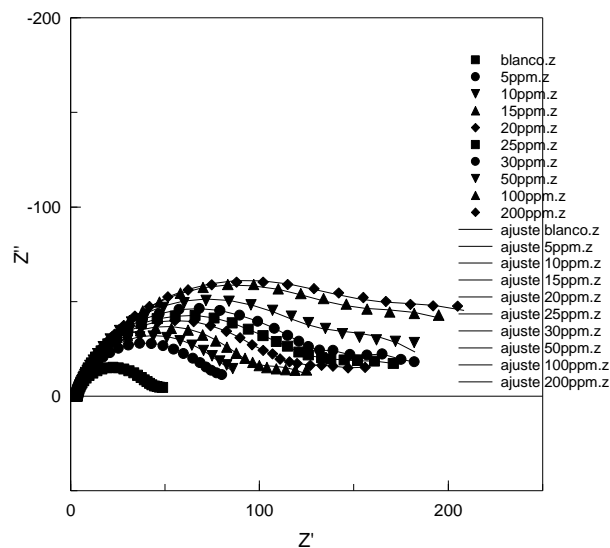
- [10] M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, M. Abreu-Quijano, V. Likhanova, J. Uruchurtu, y M.A. Juárez-García. *Influence of the alkyl chain length of 2 amino 5 alkyl 1, 3,4 thiadiazole, compounds on the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions*, Corrosion Science 2012 (54): p. 231–243.
- [11] P. Morales-Gil, G. Negro-Silva, M. Romero-Romo, C.A Chavez y M. Palomar-Pardavé. *Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution using heterocyclic organic molecules*, Electrochemical Acta 2004 (49): p. 4733–4741.
- [12] M.E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores, F.J. Rodriguez-Gomez, M. Palomar-Pardavé, J. and Genesca. *Effects of turbulent flow on the corrosion inhibition properties of 2-mercaptobenzimidazole*, Materials and Corrosion 2013, 64 (6): p. 522-529.
- [13] P. Morales-Gil , M.S. Walczak , R.A. Cottis , J.M. Romero , R. Lindsay. *Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenzimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid*. Corrosion Science. Acta 2014(85):p 109-114.
- [14] B. Valdez-Salas, M. Shorr-Wiene. *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Editorial Ominia Science; p. 104–106.
- [15] B. Poulson. *Advances in understanding hydrodynamic effects on corrosion*. Corros. Sci. (35): p.655-665.
- [16] F.L. LaQue. *Theoretical studies and laboratory techniques in sea water corrosion testing evaluation*. Corrosion (13): p. 33-44.
- [17] D.C. Silverman. *Rotating cylinder electrode geometry relationships for prediction of velocity-sensitive corrosion*. Corrosion (44): p. 42-49.
- [18] M. Mahdavian, S. Ashhari, *Electrochim. Acta* 2010 (55): p. 1720.
- [19] J. Aljourani, M. A. Golozar, K. Raeissi, *Mater. Chem. Phys* 2010: p. 121-320.
- [20] M. G. Hosseini, H. Tavakoli, T. Shahrabi. *Appl. Electrochem.* 2008: p. 38-1629.

- [21] J. Mendoza-Flores, *Ph.D. Thesis, Corrosion and Protection*, Centre University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester, UK 1997.
- [22] M. Shahin, G. Gece, *Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium*. J. Appl. Electrochem 2008. 38 (6): p. 809–815.
- [23] S.K., Mondal, Taylor, S.R. *The identification and characterization of organic corrosion inhibitors: correlation of a computational model with experimental results*. J. Electrochem. 2014 Soc. 161 (10):p 476–485.
- [24] S.K. Shukla, M.A. Quraishi. *Cefalexin drug: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution* Mater. Chem. Phys 2010 (120): p 142-147.
- [25] M. Yadav, D. Behera. *Experimental and quantum studies on adsorption and corrosion inhibition effect on mild steel in hydrochloric acid by thiophene derivatives*. Acta Metall. Sin. 2014 (27) 27; p 37–46.
- [26] Al-Refaie, A.A., et al., *Photoelectron spectroscopy study of the inhibition of mild steel corrosion by molybdate and nitrite anions*. Corrosion Science, 2010. 52(2): p 422-428.
- [27] A.M.Jong Borg H.J., Van IJzendoorn L.J., Soudant V.G.F.M., de Beer V.H.J., et al. J. Phys. Chem(1993) ;p 6477.
- [28] A. Kaul *Polymer Preprints* (1987); p 28-229.
- [29] G.C. Allen, M.T.Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker. Chem.(1974).Soc. Dalton Trans; p 1525.
- [30] J. Haber, J. Stoch, Ungier, L. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom* (1976) 9; p 459.
- [31] Monika S. Walczak, Perla Morales-Gil, Turia Belashehr, Kiran Kousar, Paulina Arellanes Lozada, Robert Lindsay, *Determining the Chemical Composition of Corrosion Inhibitor/Metal Interfaces with XPS: Minimizing Post Immersion Oxidation*.

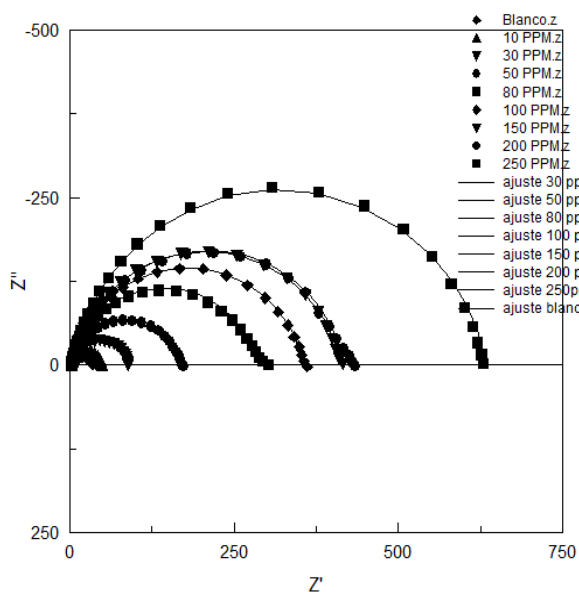
## APÉNDICE

En el diagrama de Nyquist se representa con el eje de las abscisas la parte real de la impedancia del electrodo, es decir  $Z'$  y el eje de ordenadas el componente imaginario  $Z''$ .

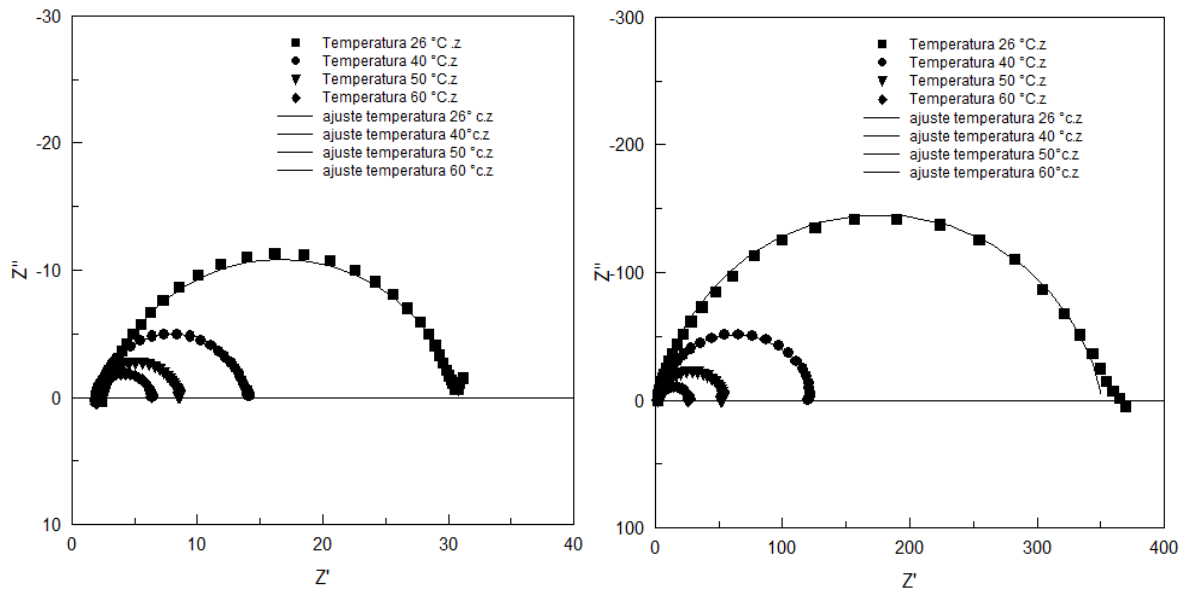
En las figuras siguientes se muestran los ajustes de los diagramas de Nyquist obtenidos de los estudios realizados.



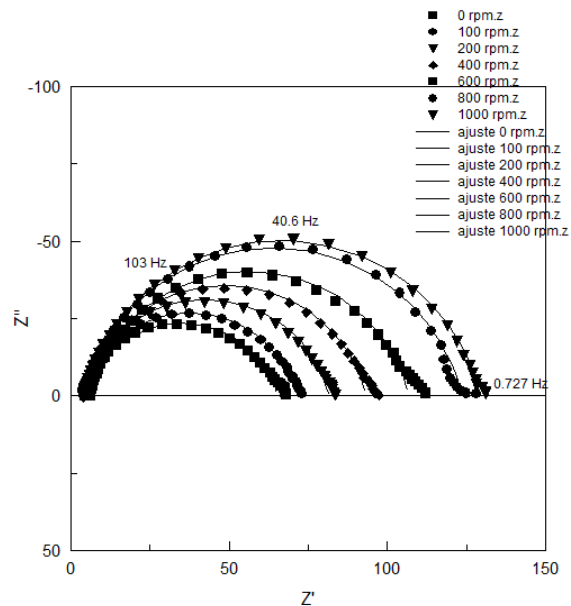
**Figura A.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 0.5M HCl a diferentes concentraciones del inhibidor 2CIPC6.



**Figura B.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones del inhibidor 2MI.

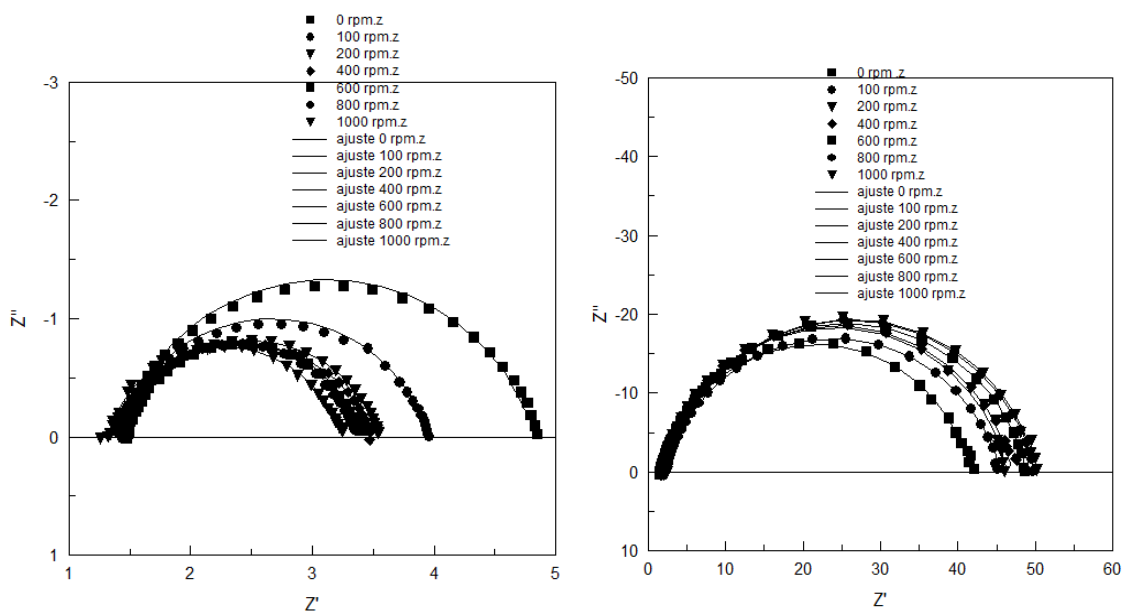


**Figura C.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes temperaturas, imagen de la izquierda se encuentra el blanco y a la derecha con 100ppm de 2MI.

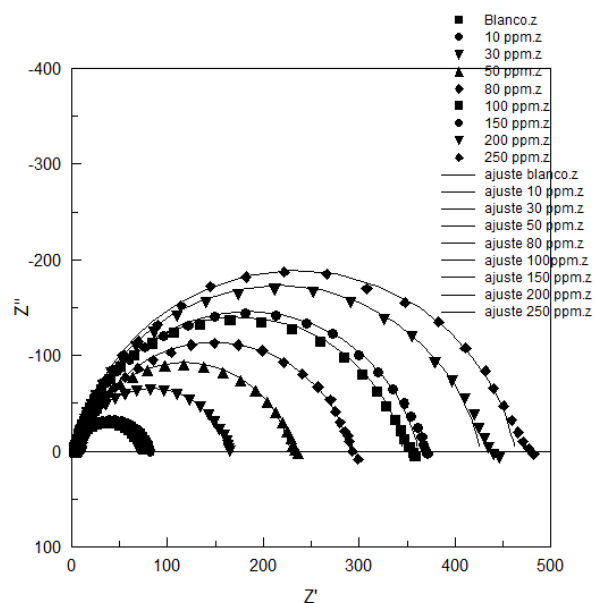


**Figura D.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a simulando flujo laminar a diferentes Rpm con EDR.

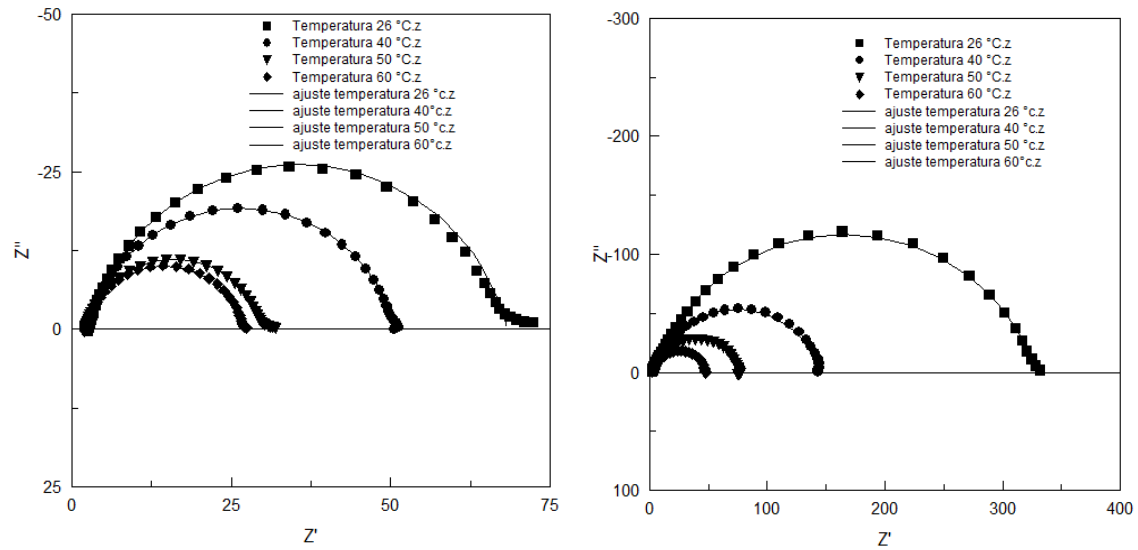




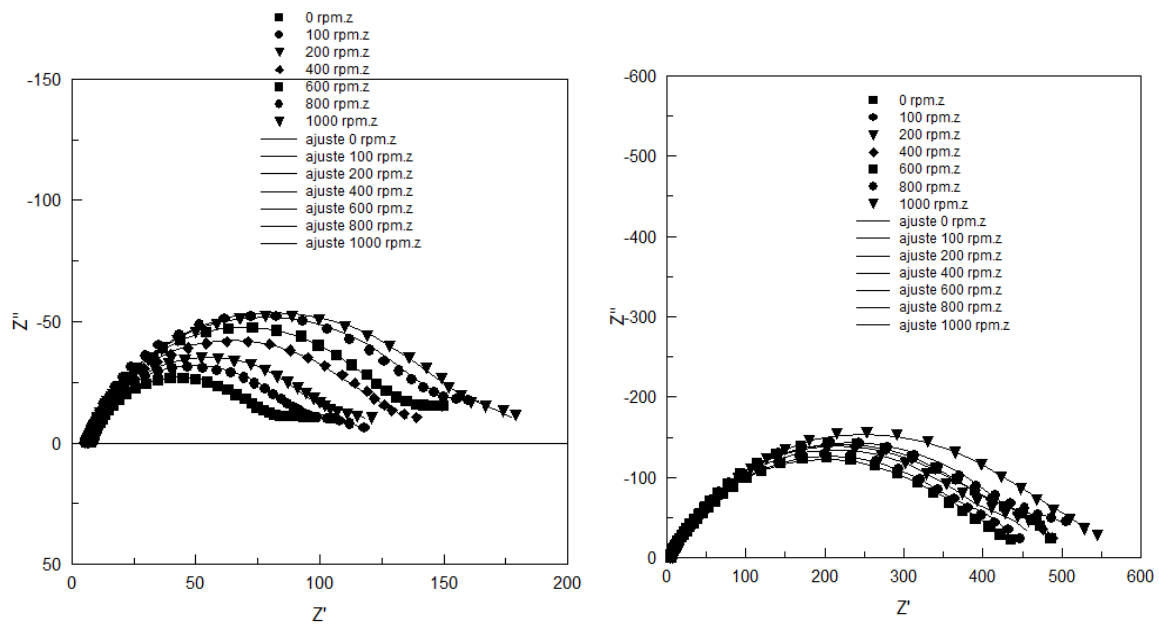
**Figura E.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M  $H_2SO_4$  a diferentes Rpm, simulando flujo turbulento con ayuda del ECR, imagen de la izquierda se encuentra el blanco y a la derecha con 100ppm de 2MI.



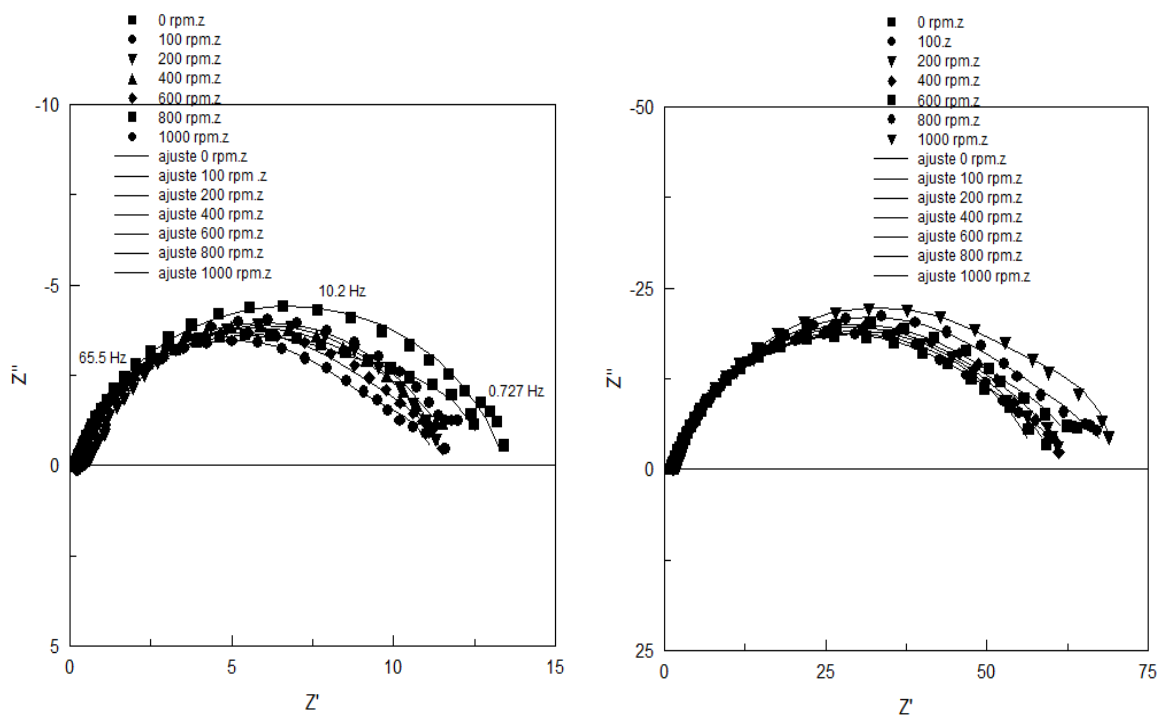
**Figura F.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl a diferentes concentraciones del inhibidor 2MI.



**Figura G.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl a diferentes temperaturas, imagen de la izquierda se encuentra el blanco y a la derecha con 100ppm de 2MI.



**Figura H.** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl a diferentes Rpm, simulando flujo laminar con ayuda del EDR, imagen de la izquierda se encuentra el blanco y a la derecha con 100ppm de 2MI.

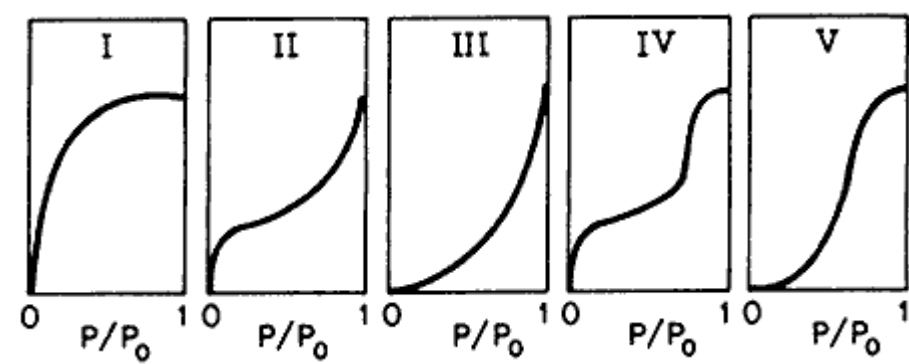


**Figura I .** Ajustes de los diagramas Nyquist para el sistema acero API 5LX52/ 1M HCl a diferentes Rpm, simulando flujo turbulento con ayuda del ECR, imagen de la izquierda se encuentra el blanco y a la derecha con 100ppm de 2MI.

## ANEXO

### ISOTERMA DE LANGMUIR

La isoterma de langmuir fue el primer modelo importante que trato de interpretar el proceso de adsorción de moléculas en la superficie sólida, las isotermas de adsorción describen el equilibrio de adsorción de la superficie en un material, existen diferentes tipos de isotermas como se muestran en la siguiente figura.



Tipos de isotermas de adsorción [L.M.C Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*, Univ. Nacional de Colombia.2002. p.74]

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes.

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

Por lo tanto, el modelo de adsorción de la isotermas de langmuir es válido para la adsorción de monocapa.

Las consideraciones de langmuir se basan en que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente y que la energía de adsorción es constante como también la temperatura.

Existen otras consideraciones como:

- Adsorción localizada, sólo en sitios definidos (activos) de la superficie.
- La superficie es homogénea y se forma una monocapa, asumiendo que cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato.
- La energía de adsorción es la misma para todos los sitios de adsorción.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.